141.
F 1162

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 10, Nr. 1, 1965

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

COMITETUL DE REDACȚIE

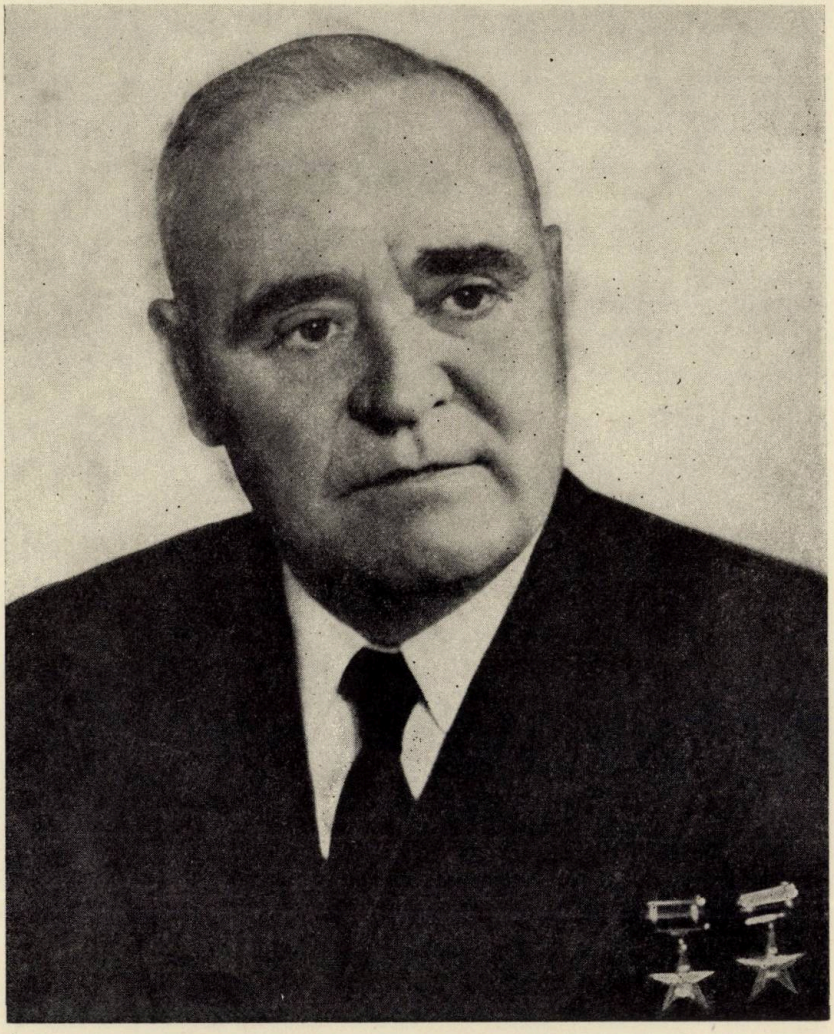
Acad. ȘT. NĂDĂȘAN — *redactor responsabil;* **prof. I. HUBER PANU,** membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil adjunct,* conf. L. BOLEANȚU, Timișoara, prof. AL. DOMȘA, Cluj, ing. A. IEREMIA, Reșița, prof. ȘT. MANTEA, București, prof. VL. POPOVICI, Timișoara, ing. D. PAVELESCU, București, ing. C. PANDELESCU, București, ing. M. RAȚIU, Timișoara, conf. TR. SĂLĂGEAN, Timișoara, ing. I. TRIPȘA, București, ing. D. POPOVICI — *secretar științific,* Timișoara.

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la CARTIMEX, București, Căsuța poștală 134—135 sau la reprezentanții săi din străinătate.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: B-dul Mihai Viteazul 24 Timișoara

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an



GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

HOTĂRÎREA

Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn, a Consiliului de Stat şi a Consiliului de Miniştri ale Republicii Populare Romîne

Pentru eternizarea memoriei tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej, Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn, Consiliul de Stat şi Consiliul de Miniştri ale Republicii Populare Romîne

HOTĂRĂSC:

1. Se vor edita lucrările tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej.
2. Se va edita biografia tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej.
3. Statuia tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej va fi ridicată în oraşele Bucureşti şi Cluj.
4. Bustul tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej va fi aşezat la Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn, Marea Adunare Naţională a Republicii Populare Romîne, clubul C.F.R „Griviţa Roşie" din oraşul Bucureşti şi la Casa de cultură din oraşul Galaţi.
5. Pe clădirile legate de activitatea tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej în perioada ilegalităţii vor fi aşezate plăci comemorative.
6. La Muzeul de Istorie a Partidului din oraşul Bucureşti se va organiza o sală memorială, consacrată vieţii şi activităţii tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej.
7. Se va institui bursa republicană „Gheorghe Gheorghiu-Dej", care va fi acordată celor mai merituoşi studenţi.
8. Se va atribui numele „Gheorghe Gheorghiu-Dej":
   a) Oraşului Oneşti
   b) Combinatului siderurgic Galaţi
   c) Hidrocentralei „16 Februarie" de pe Argeş
   d) Combinatului chimico-metalurgic din Baia Mare
   e) Institutului Politehnic din Bucureşti
   f) Casei de cultură a studenţilor din Cluj
   g) Unei şcoli medii de cultură generală din oraşul Bîrlad
   h) Unui bulevard şi unei pieţe din oraşul Bucureşti, precum şi unor pieţe şi străzi din alte oraşe importante din ţară.
9. Se va emite un timbru memorial cu efigia tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej.

COMITETUL CENTRAL
AL PARTIDULUI MUNCITORESC ROMÎN

CONSILIUL DE STAT
AL REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

CONSILIUL DE MINIŞTRI
AL REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES
DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1963

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 10, Nr. 1, 1965

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

SUMAR

Pag.

Hotărîrea Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn, a Consiliului de Stat şi a Consiliului de Miniştri ale Republicii Populare Romîne . . III

METALURGIE FIZICĂ

I. DRAGOMIR, Cercetări privind viscozitatea şi conductibilitatea electrică a aliajelor Fe-P în stare lichidă 5

N. SASSU, Influenţa conţinutului de siliciu asupra proprietăţilor mecanice, fizice şi structurii cristaline fine ale oţelurilor silicioase supuse tratamentului termomecanic la temperaturi superioare (TTMTS) 31

F. N. TAVADZE, I. A. BAIRAMAŞVILI, G.V. ŢAGAREIŞVILI şi D.V. HANTADZE, Dilatarea termică a borului şi efectul volumetric la topirea acestuia 49

TEORIA PROCESELOR METALURGICE

E. PINCOVSCHI şi I. MAXIM, Cu privire la dezarsenierea piritelor. 53

E. PINCOVSCHI şi A. ZAHARIA, Dispozitiv pentru studiul cineticii proceselor heterogene de tipul solid gaz 67

V. A. MCEDLIŞVILI şi S. M. MIKIAŞVILI, Influenţa proprietăţilor superficiale ale oxizilor asupra procesului de dezoxidare a oţelului 79

PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERII PRIME

I. HUBER-PANU, Asupra cineticii flotaţiei cu aer degajat din soluţie 89

ANATOLIE PAVEL BODIU, Influenţa pH-ului asupra cineticii dizolvării Au în soluţii de cianură 105

O. BOLGIU şi A. DUMITRESCU, Modificările sulfurilor de fier şi ale calcopiritei în timpul încălzirii lor şi posibilităţi de a stabili unele corelaţii cu dilataţia metalelor corespunzătoare 125

AL. BRANISKI, Studiul spectrofotometric în infraroşu al hidratării aluminaţilor monocalcic, monostronţic şi monobaric şi a cimenturilor silicatice de calciu, stronţiu şi bariu 137

APLICAŢIILE IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN METALURGIE ŞI PREPARAREA MINEREURILOR

N. PASCU, R. RIPAN şi F. BUŢURCĂ, Determinarea timpului de sfărîmare şi de flotare a minereului aurifer de la Roşia Montană, a repartiţiei aurului în masa de tulbureală şi a pierderilor de aur în steril final cu ajutorul aurului radioactiv 198 155

NOTE

D.V. HANTADZE, Determinarea densităţii metalelor topite prin metoda picăturii . 167

INFORMAŢII

D. POPOVICI şi M. HRELESCU, Al IV-lea Colocviu internaţional „Metalurgia proceselor de sudare prin topire" de la Magdeburg (R.D.G.), 10—11 noiembrie 1964 173
L. BOLEANŢU şi I. HAJDU, Al treilea Congres de încercări de materiale de la Budapesta 175
S. TĂTARU, Prelucrarea combustibilului nuclear prin procedee hidro- şi pirometalurgice 179

RECENZII 183

CERCETĂRI PRIVIND VISCOZITATEA ŞI CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A ALIAJELOR Fe-P ÎN STARE LICHIDĂ [1])

DE

I. DRAGOMIR

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti

1. TEORIA MODERNĂ A VISCOZITĂŢII ŞI CONDUCTIBILITĂŢII ELECTRICE A LICHIDELOR

Viscozitatea este o proprietate caracteristică a substanţelor în stare lichidă. Ea este în strînsă legătură cu structura lichidelor şi cu forţele de interacţiune moleculară. Acest lucru a fost scos în evidenţă de numeroşi autori, dar a fost formulat în modul cel mai clar de către Bernal şi Fowler. Legătura dintre viscozitate şi structură a fost de numeroase ori subliniată şi de către cunoscuţii savanţi ruşi D. I. Mendeleev, N. S. Kurnakov şi A. I. Bacinski.

Cu toate că materialul experimental acumulat este foarte bogat, pînă în prezent nu s-a reuşit să se elaboreze o teorie generală a viscozităţii. Teoriile existente au un caracter mai mult sau mai puţin parţial, limitîndu-se doar la anumite categorii de substanţe.

Teoriile propuse de diverşi autori pînă în prezent pot fi grupate în trei categorii : a) teorii gazocinetice ; b) teorii bazate pe autodifuziune ; c) teorii ondulatorii.

a. *Teoriile gazocinetice* consideră lichidele ca un gaz puternic compresat, în care interacţiunea moleculară poate fi redusă la ciocniri a cîte două molecule. Din această categorie de teorii face parte teoria lui A. I. Bacinski [1], după care viscozitatea este determinată integral de volumul liber intermolecular şi deci indicele de viscozitate poate fi exprimat prin relaţia

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}, \qquad (1)$$

[1]) Lucrarea a fost efectuată sub conducerea prof. dr. V.I. Iavoiski şi a cand. în ştiinţe tehnice A. F. Vişkarev, la Institutul de oţel şi aliaje din Moscova. Publicat în „Rev. roum. sci. techn.-Métallurgie", 1965, nr. 1.

unde :

c și ω sînt parametri constanți sau puțin variabili cu temperatura,

v — volumul specific.

Relația (1) dă bune rezultate în cazul substanțelor organice (cu excepția alcoolilor și acizilor organici) și al unor săruri anorganice.

O serie de lichide prezintă însă „anomalii" în raport cu relația (1). Dacă, de exemplu, pe baza datelor experimentale se construiesc grafice ale funcției

$$\frac{1}{\nu} = f(\gamma) \tag{2}$$

unde

ν este viscozitatea cinematică

γ — densitatea,

se observă că în loc de a se obține o linie dreaptă, cum reiese din teoria și formula lui Bacinski, se obțin curbe cu concavitatea îndreptată în sus sau în jos. Primul caz se observă la alcooli și la acizii organici, iar al doilea la apă și la metale.

Abateri de la relația lui Bacinski manifestă și aliajele metalice binare. După părerea lui E. G. Șvidkovski [2], abaterile de la relația lui Bacinski sînt mai mari la aliajele care nu conțin componenți cu structură compactă decît la aliajele formate din doi componenți cu structură compactă. Aceasta se explică prin faptul că în cazul structurilor compacte în stare solidă procesul de rearanjare a atomilor are loc într-un interval mai mic de temperatură decît în cazul structurilor necompacte, iar în domeniile de temperatură cu ordinea apropiată invariabilă, viscozitatea satisface relația lui Bacinski.

Din cele de mai sus reiese că, în anumită măsură, abaterile curbelor $\frac{1}{\nu} = f(\gamma)$ în raport cu formula lui Bacinski pot fi considerate ca indice al modificării ordinii apropiate a lichidului într-un anumit interval de variație a densității.

Ia. I. Frenkel, pe baza teoriei vacanțelor, a dedus o altă variantă a formulei lui Bacinski :

$$\eta = \text{const.} \frac{v \cdot T}{v - \omega} \cdot e^{\frac{U'}{KT}} \tag{3}$$

unde

U' este energia de activare a trecerii unei particule oarecare (atom, moleculă, ion) în vacanța alăturată.

b) *Teoriile bazate pe autodifuziune* deduc coeficientul de viscozitate (η) din legile autodifuziunii moleculelor, în ipoteza unei resorbții totale a energiei de activare necesare pentru trecerea moleculei dintr-o poziție în alta în cursul unei deplasări elementare.

O asemenea teorie a fost emisă de Ia. I. Frenkel. Ea presupune că curgerea are loc numai prin deplasarea atomilor activați, care sînt unicii transmițători ai impulsului în masa lichidului.

Pentru a putea avea loc un act elementar de curgere este necesar ca în lichid să apară o „vacanţă" în care să se poată deplasa „elementul de curgere". Frenkel a arătat însă că „vacanţa" nu trebuie imaginată ca un loc neocupat de către atom sau moleculă, deoarece, spre deosebire de corpurile cristaline atomii sau moleculele (mai precis „elementele curgerii") nu dispun de locuri bine determinate în spaţiu. Vacanţele în lichide sînt cavităţi care apar în urma fluctuaţiilor eterofazice, al căror mecanism este analog fenomenului de cavitaţie. Energia de formare a microactivităţii poate fi determinată ca energia liberă a cavităţii în ipoteza că distanţa dintre pereţii cavităţii depăşeşte distanţa de aproximativ 10^{-8} cm, care caracterizează raza de acţiune a forţelor moleculare.

Pe baza acestor raţionamente, Ia I. Frenkel a obţinut următoarea relaţie :

$$\eta = A \cdot e^{\frac{U}{KT}}, \tag{4}$$

unde

A este o mărime aproximativ constantă,

U — energia de care trebuie să dispună o particulă pentru a învinge bariera potenţială, adică a se deplasa din poziţia iniţială în cavitatea imediat învecinată.

Ia. I. Frenkel considera că U este aproximativ egal cu căldura latentă de topire, raportată la o singură particulă (element al curgerii). G. I. Goriaga [3] consideră că U este direct proporţional cu căldura latentă de vaporizare şi invers proporţional cu numărul atomilor (în general numărul „elementelor de curgere") din imediata apropiere a atomului activat.

H. Eyring [4], în teoria elaborată de el, presupune că, la curgerea lichidelor deplasarea unui strat în raport cu alt strat are loc datorită trecerii unei molecule (mai precis unui „element al curgerii") dintr-o stare de echilibru în alta în acelaşi strat. Pentru a se putea realiza o asemenea deplasare este necesară prezenţa unei vacanţe (cavităţi), care se formează prin distanţarea unor molecule învecinate, consumîndu-se în acest scop o anumită cantitate de energie. Saltul efectuat de moleculă la trecerea ei dintr-o poziţie de echilibru în alta poate fi interpretat ca o trecere a sistemului peste bariera de energie potenţială.

Pe baza teoriei sale, H. Eyring a dedus următoarea relaţie :

$$\eta = B \cdot e^{\frac{E\,\text{visc.}}{RT}}. \tag{5}$$

Practic, formula (5) este identică cu cea dedusă de Ia. I. Frenkel.

H. Eyring consideră [5], [4] că energia de activare $E_{\text{visc.}}$ a curgerii este strîns legată de lucrul mecanic de formare a microcavităţilor („vacanţelor") în lichide şi se află într-o relaţie bine determinată cu energia de vaporizare ($E_{\text{vaporiz.}}$) :

$$E_{\text{visc.}} = \frac{E_{\text{vaporiz.}}}{n}. \tag{6}$$

În cazul metalelor $n = 8 \div 25$, în timp ce la celelalte lichide n are valori cuprinse între 3 și 4. De aici H. Eyring a conchis că la metalele în stare lichidă „elementul curgerii" este mult mai mic decît „elementul vaporizării" (atomul), adică acesta nu este reprezentat de atom ci de ion. În acest caz, relația (6) trebuie transcrisă astfel :

$$E_{\text{visc.}} = \frac{E_{\text{vaporiz.}}}{n} \left(\frac{r_{\text{ion}}}{r_{\text{atom}}} \right)^3 . \tag{7}$$

Valoarea lui E rezultată din relația (7) este într-adevăr apropiată de cea întîlnită la majoritatea lichidelor.

În ultimul timp teoria lui H. Eyring a fost completată de alți autori. Astfel, Mitsuo Shimoji [6] presupune că energia de activare a curgerii metalelor în stare lichidă depinde în oarecare măsură și de electronii liberi care însoțesc ionii în deplasarea lor dintr-o poziție de echilibru în alta. După acest autor, valoarea mare a raportului $\frac{E_{\text{vaporiz.}}}{E_{\text{visc.}}}$ la metalele în stare lichidă se explică tocmai prin faptul că energia electronilor liberi se adaugă la energia ionilor în continuă mișcare.

Ținînd seama de dilatația termică și de energia interacțiunii moleculare, C. Andrade [7] a obținut următoarea relație :

$$\eta = A \cdot \rho^{1/3} \cdot e^{-\frac{B\rho}{T}} , \tag{8}$$

unde A și B sînt mărimi constante, iar ρ densitatea lichidului.

c) *Teoriile ondulatorii* iau ca punct de plecare un lichid ipotetic nevîscos și consideră viscozitatea ca un rezultat al dispersiei undelor de elasticitate, determinate de agitația termică a lichidului. Din această categorie fac parte teoriile lui Brillouin [8] și Șirokov [9].

Trebuie menționat însă că această categorie de teorii au dus la relații matematice care nu concordă cu datele experimentale.

2. CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A METALELOR ÎN STARE LICHIDĂ

Legătura dintre conductivitatea electrică a metalelor și structura lor este indiscutabilă. Ea este reflectată și în teoria modernă a proprietăților electrice. În cazul metalelor lichide, această legătură nu reiese din teoria electronică, deoarece aceasta din urmă se bazează pe presupunerea că în corpurile solide structura intimă se caracterizează printr-o ordine perfectă.

O încercare de elaborare a unei teorii a proprietăților electrice a metalelor în stare lichidă a constituit-o teoria zonală, dar ea este aplicabilă numai la temperaturi apropiate de temperatura de topire, așa că ea nu are un caracter general.

Experienţele cu numărarea impulsurilor în argonul lichid şi în alţi izolatori, cu proprietăţile soluţiilor de metale alcaline în amoniac, cu conductivitatea metalelor în stare lichidă etc. au arătat că în fluide există conductivitate electronică.

Modificarea ordinii apropiate în fluide duce la modificarea proprietăţilor electrice ale acestora.

A.R.Regel [10] consideră că modificarea ordinii apropiate în fluide nu are loc în salturi, la o anumită temperatură, ci treptat, într-un anumit interval de temperatură. Aceasta înseamnă că în fluide are loc un echilibru între diferite structuri ale ordinii apropiate. Acest echilibru se deplasează într-un sens sau altul, în funcţie de condiţiile externe, şi în primul rînd în funcţie de temperatură.

Topirea duce în toate cazurile la modificarea proprietăţilor electrice. În ceea ce priveşte conductibilitatea electronică, efecte deosebite trebuie să aibă loc la substanţele cu un sistem spaţial de legături homeopolare destul de accentuat în reţeaua cristalină. În acest fel se pot distinge două tendinţe principale în ceea ce priveşte modificarea caracterului legăturilor chimice. În primul rînd, topirea, contribuind la dezmembrarea reţelei spaţiale cu legături covalente, poate determina o trecere la starea metalică, însoţită de modificarea corespunzătoare a cifrei de coordonaţie. Starea metalică este stabilă chiar în cazul unei ordini apropiate haotice dacă distanţele dintre atomi sînt destul de mici. Aceasta înseamnă că tendinţa generală a fluidelor de a-şi modifica complet ordinea apropiată prin încălzire este favorabilă trecerii în starea metalică.

O altă posibilitate a modificării caracterului stării electronilor la topire în cazul modificării accentuate a structurii iniţiale constă în localizarea electronilor pe un grup de atomi (formarea de molecule) sau chiar pe atomi (formarea de atomi sau ioni). Legătura dintre molecule are în acest caz un caracter molecular, iar legătura dintre ioni se menţine în virtutea forţelor de atracţie-respingere conform legii lui Coulomb. Încălzirea fluidului duce la accentuarea izolării moleculelor sau atomilor (ionilor), adică sistemul poate rămîne stabil şi mai departe. Disocierea moleculelor duce la starea metalică.

Dacă după topire se menţine în mare măsură ordinea apropiată proprie corpului solid, caracterul modificării proprietăţilor electrice este determinat de starea extremă a fluidului, la care acesta ajunge după un grad suficient de încălzire, cînd structura ordinii apropiate în vecinătatea punctului de topire este în mod practic dezagregată. Dacă această stare „extremă" este starea metalică, pe măsură ce fluidul este încălzit numărul electronilor liberi creşte, aceasta atrăgînd după sine o creştere a conductivităţii electrice. Dacă însă această stare „extremă" corespunde unei structuri moleculare sau atomice, rezistivitatea electrică a fluidului rămîne la un nivel ridicat (cazul dielectricilor sau al semiconductoarelor cu conductivitate redusă).

Din principiile de bază ale analizei fizico-chimice decurge că pe curbele conductivitate electrică-temperatură şi conductivitate electrică-compoziţie chimică toate modificările care au loc în sistem trebuie să fie marcate

prin așa-numitele „puncte caracteristice". Pentru a trage însă concluzii bine întemeiate este necesar să se stabilească legătura dintre fiecare tip de „punct caracteristic" pentru proprietatea respectivă și caracterul modificărilor structurale din sistemul respectiv.

Metalele în stare lichidă sînt caracterizate printr-o conductibilitate electrică ridicată. În ceea ce privește proprietățile electrice, ele se deosebesc în mică măsură de metalele în stare solidă, adică și după topire continuă să predomine legăturile de tip metalic. În unele cazuri (de exemplu la bismut, stibiu și galiu), aceste legături devin chiar mai accentuate.

La majoritatea metalelor, topirea este însoțită de o dublare a rezistivității electrice. Prezintă anomalii în această privință bismutul, stibiul și galiul, la care topirea este însoțită de o scădere a rezistivității electrice.

Perlitz [11] a încercat să explice fenomenul de mai sus prin particularitățile structurale ale metalelor în stare solidă. El a presupus însă în mod greșit că în urma topirii repartizarea atomilor devine haotică. El a stabilit că în cazul metalelor cu rețea compactă la topire rezistivitatea crește de două ori, în cazul metalelor cu rețea cubică centrată în volum de 1,5 ori, iar în cazul metalelor cu rețea de tipul rețelei stibiului de 0,5 ori.

Datele experimentale obținute ulterior au arătat că regula stabilită de Perlitz nu este totdeauna valabilă. Aceasta înseamnă că la analiza proprietăților electrice ale metalelor și aliajelor în stare lichidă trebuie să se țină seama nu numai de structura lor în stare solidă, ci și de structura acestora în stare lichidă.

Dăm mai jos rezultatele obținute de către Mokrovski și Regel [12].

Tabela 1

Metalul	Rezistivitatea electrică, ohm. cmx10^{-6}		$\left(\frac{\rho \text{ lich.}}{\rho \text{ sol.}}\right)_{top}$
	$\rho_t = \rho_t\ [1 + \alpha(t - t_1)]$	$t_1 \leqslant t \leqslant t_2$°C	
Cupru (sol.)	$\rho_t = 1{,}73\ [1 + 4{,}2.10^{-3}\ (t - 20)]$	$20 \leqslant t \leqslant 1080$	2,1
Cupru (lich.)	$\rho_t = 20\ [1 + 5.10^{-4}\ (t - 1080)]$	$1100 \leqslant t \leqslant 1600$	
Nichel (sol)	$\rho_t = 38\ [1 + 6{,}5.10^{-4}\ (t - 400)]$	$400 \leqslant t \leqslant 1450$	1,3
Nichel (lich.)	$\rho_t = 85\ [1 + 1{,}5.10^{-4}\ (t - 1450)]$	$1450 \leqslant t \leqslant 1700$	
Cobalt (sol.)	$\rho_t = 86\ [1 + 4.10^{-4}\ (t - 1150)]$	$1150 \leqslant t \leqslant 1490$	1,05
Cobalt (lich)	$\rho_t = 102\ [1 + 6.10^{-4}\ (t - 1490)]$	$1490 \leqslant t \leqslant 1700$	
Fier — γ	$\rho_t = 115\ [1 + 2.10^{-4}\ (t - 900)]$	$900 \leqslant t \leqslant 1400$	
Fier-δ	$\rho_t = 126\ [1 - 2.10^{-4}\ (t - 1400)]$	$1400 \leqslant t \leqslant 1535$	0,9
Fier-lichid	$\rho_t = 110\ [1 + 3.10^{-4}\ (t - 1535)]$	$1535 \leqslant t \leqslant 1700$	
Mangan — α	$\rho_t = 260\ [1 + 3.10^{-4}\ (t - 20)]$	$20 \leqslant t \leqslant 740$	
Mangan — γ	$\rho_t = 80\ [1 - 9.10^{-4}\ (t - 1070)]$	$1070 \leqslant t \leqslant 1150$	0,6
Mangan — δ	$\rho_t = 69\ [1 - 4{,}3.10^{-4}\ (t - 1150)]$	$1150 \leqslant t \leqslant 1250$	
Mangan (lich.).	$\rho_t = 40$	$1250 \leqslant t \leqslant 1270$	

După cum reiese din tabela de mai sus, în realitate se observă abateri uneori destul de esențiale față de regula stabilită de H.Perlitz.

După cum arată A.R.Regel [10], cînd se analizează proprietățile electrice ale fluidelor trebuie să se țină seama de structura lor complexă.

Ceea ce este cert însă este faptul că prezenţa combinaţiilor intermetalice, a eutecticelor şi cvasicombinaţiilor chimice îşi găseşte reflectarea pe izotermele proprietăţilor electrice ale substanţelor în stare lichidă, ceea ce creează posibilitatea de a folosi aceste proprietăţi pentru analiza structurală. Acest lucru a fost pe deplin confirmat de către lucrările efectuate pe această linie în ultimul timp.

3. DESCRIEREA VISCOZIMETRULUI ŞI A METODEI DE LUCRU

a) *Construcţia viscozimetrului*

În vederea determinării viscozităţii aliajelor lichide Fe-P de către autorul articolului de faţă a fost construit un viscozimetru care oferă posibilitatea de a se efectua determinări în vid sau în atmosferă inertă (fig. 1). Corpul viscozimetrului este executat din oţel inoxidabil de tip 18-8, cu proprietăţi paramagnetice. Pereţii laterali ai corpului viscozimetrului sînt răciţi cu apă. În placa de bază sînt prevăzute două orificii etanşate cu inele de cauciuc, în care sînt montate două tuburi de cupru răcite cu apă, care servesc drept electrozi (13). Prin aceste tuburi se face legătura electrică între transformator şi elementul de încălzire al viscozimetrului. Tot în placa de bază mai sînt prevăzute alte două orificii: unul pentru comunicarea cu sistemul pompelor de vid, celălalt pentru umplerea viscozimetrului cu gaz inert. În partea superioară viscozimetrul are un capac răcit cu apă. Prin acest capac trec trei tuburi. Tubul central, cu dia-

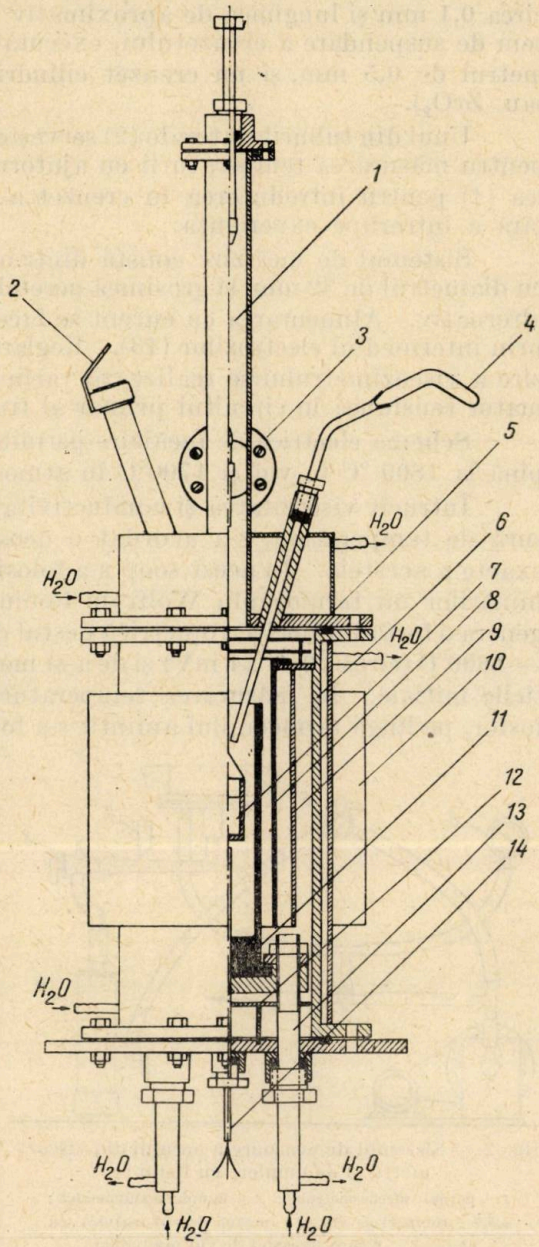


Fig. 1. — Vedere de ansamblu a viscozimetrului.

metrul de circa 35 mm, este prevăzut cu o deschidere cu geam de sticlă şi un capac etanş de care este fixat sistemul de măsurare al viscozimetrului, care constă dintr-un fir elastic de wolfram(1) cu diametrul de circa 0,1 mm şi lungimea de aproximativ 200 mm, o oglinjoară (3), un sistem de suspendare a creuzetului, executat din sîrmă de molibden cu diametrul de 0,5 mm, şi un creuzet cilindric din material refractar (Al_2O_3 sau ZrO_2).

Unul din tuburile laterale (2) serveşte pentru observaţie în interior şi pentru măsurarea temperaturii cu ajutorul pirometrului optic, iar al doilea (4) pentru introducerea în creuzet a unor adaosuri în cantităţi mici fără a întrerupe experienţa.

Sistemul de încălzire constă dintr-o rezistenţă de grafit bifilară (11) cu diametrul de 32 mm, şi grosimea peretelui de 2 mm, alimentată cu curent alternativ. Alimentarea cu curent se face de la un transformator de forţă prin intermediul electrozilor (13). Reglarea temperaturii în zona de încălzire a viscozimetrului se realizează variind cu ajutorul unui autotransformator tensiunea în circuitul primar al transformatorului de forţă.

Schema electrică de încălzire permite ridicarea temperaturii de lucru pînă la 1800 °C în vid şi 1700°C în atmosferă inertă.

Întrucît viscozitatea şi conductivitatea electrică depind în mare măsură de temperatură, s-a acordat o deosebită atenţie măsurării cît mai exacte a acesteia. În acest scop s-a folosit la cea mai mare parte a determinărilor un termocuplu Wolfram-Reniu, care are marele avantaj de a genera o forţă termoelectrometrică destul de mare la temperatura de 1400 — — 1600°C (circa 20 — 24 mV) şi de a-şi menţine timp îndelungat caracteristicile iniţiale. La măsurarea temperaturii aliajelor cu conţinut redus de fosfor, pe lîngă termocuplul amintit s-a folosit şi un pirometru optic. Atît termocuplul, cît şi pirometrul optic au fost etalonate pe baza punctului de topire al cuprului şi nichelului electrolitic şi al fierului carbonilic.

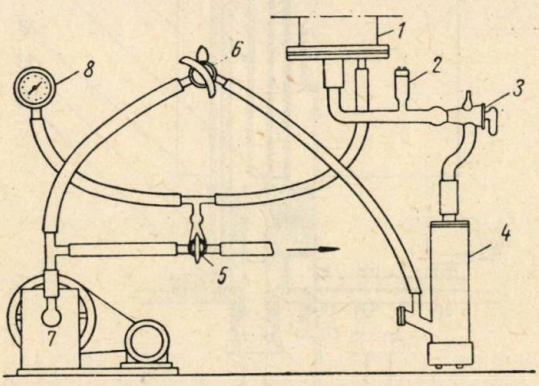


Fig. 2. — Sistemul de evacuare a aerului din viscozimetru şi de umplere cu heliu :
1 — corpul vizcozimetrului; *2* — lampă manometrică; *3,5,6* — robineţi de vid; *4* — pompă de vid înaintat (cu ulei); *7* — pompă mecanică de vid preliminar; *8* — manometru de vid.

Menţionăm că în cazul nostru etalonarea s-a efectuat cu o precizie destul de mare, deoarece viscozimetrul oferă posibilitatea de a observa uşor momentul topirii metalului după creşterea bruscă a decrementului amortizării oscilaţiilor creuzetului.

Vidul necesar (pînă la 10^{-3} mm col. Hg) a fost obţinut cu ajutorul a două pompe : o pompă de vid preliminar, cu un

debit de 200 l/min, şi o pompă de difuziune, cu un debit de 100 l/s. (la vid înaintat).

Schema comunicaţiilor sistemului de vid este dată în figura 2. Ea este alcătuită în aşa fel, încît permite evacuarea viscozimetrului fie numai cu pompa de vid preliminar, fie cu ambele pompe. În acelaşi timp ea oferă posibilitatea întreruperii experienţei (demontării viscozimetrului) fără a se opri pompele.

Gradul de evacuare al viscozimetrului s-a determinat cu ajutorul unui manometru cu membrană (8) şi al unei lămpi manometrice cuplate la un aparat indicator.

Avînd în vedere volatilitatea fosforului şi deci pericolul modificării compoziţiei chimice a aliajelor în cursul determinărilor, acestea din urmă au fost efectuate în atmosferă de heliu, la o presiune ceva mai mare decît presiunea atmosferică (770 — 780 mm col. Hg). Sistemul de evacuare descris mai sus a fost folosit numai pentru degazarea viscozimetrului la temperatura ridicată (pînă la 1800°C) şi presiune redusă (circa 10^{-3} mm col. Hg).

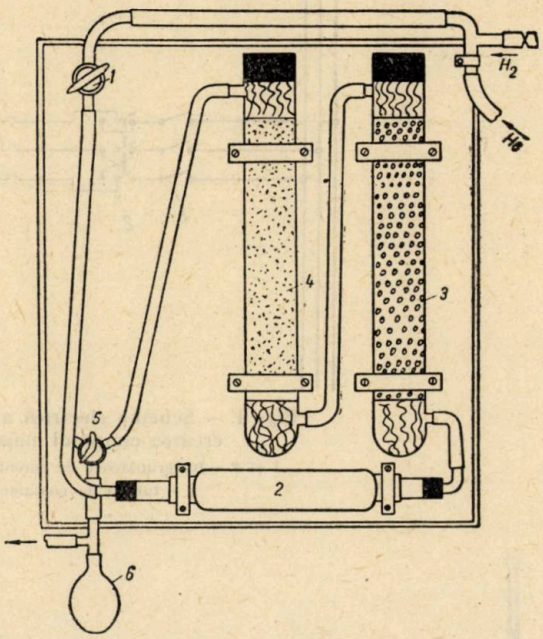


Fig. 3. — Sistemul de purificare a heliului:
1 — robinet; *2* — cuptor tubular cu magneziu; *3* — coloană de absorbţie cu $CaCl_2$; *4* — coloană de absorbţie cu P_2O_5; *5* — robinet cu trei căi; *6* — balon de cauciuc pentru acumularea heliului epurat.

Înainte de introducerea lui în incinta viscozimetrului, heliul a fost supus unei epurări cu strunjitură de magneziu încălzită la 500°C, $CaCl_2$ şi P_2O_5 (fig. 3). Gazul astfel epurat s-a acumulat într-un balon elastic, care, după umplere, s-a separat de sistemul de epurare printr-un robinet.

Pentru măsurarea viscozităţii au fost folosite creuzete de Al_2O_3 cu diametrul de 18 — 19 mm şi înălţimea de 45 mm, calcinate în atmosferă de hidrogen. Greutatea probei de aliaj a fost de 32 — 33 g.

Indicele de viscozitate cinematică (ν) a fost determinat după metoda propusă de Mayer în 1891 [13]. Aparatajul matematic al metodei a fost pus la punct de către E. T. Şvidkovski [2]. Metoda constă în determinarea decrementului logaritmic de amortizare a oscilaţiilor rotative ale unei probe de metal (aliaj) lichid, aflată într-un creuzet suspendat de un fir elastic subţire. La viscozimetrul descris aici, probei de metal i se imprimă o mişcare de oscilaţie rotativă cu ajutorul unui cîmp magnetic rotativ generat de şase bobine, legate între ele după schema unui stator de motor

asincron trifazat cu doi poli (fig. 4). Bobinele sînt montate într-o carcasă de aluminiu, care se fixează pe corpul viscozimetrului. Lungimea bobinelor este de circa trei ori mai mare decît înălțimea creuzetului, pentru ca cîmpul magnetic să fie cît mai uniform. Intensitatea

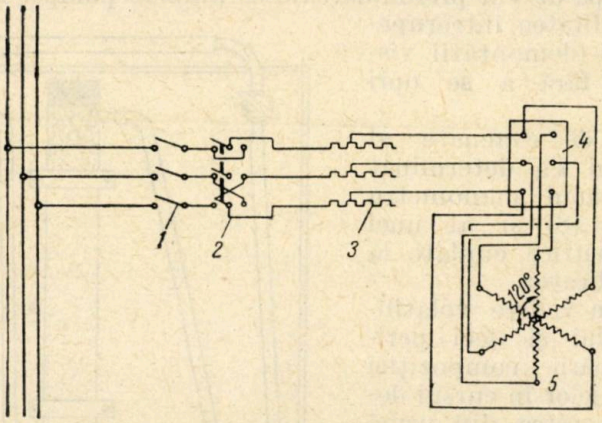


Fig. 4. — Schema electrică a inductorului pentru crearea cîmpului magnetic rotativ:
1 și *2* — întrerupătoare de curent trifazat; *3* — reostate; *4* — tablou de contacte; *5* — bobine.

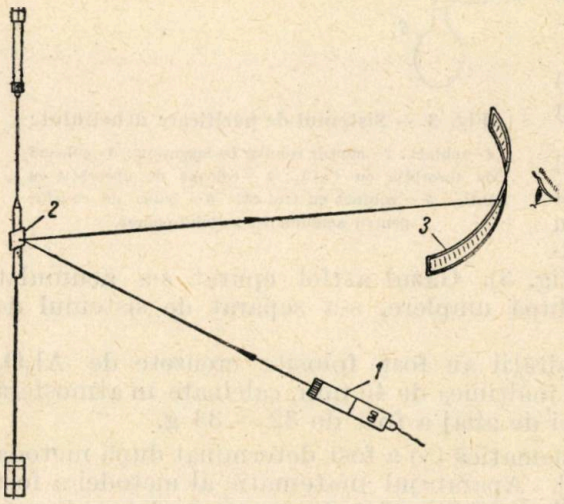


Fig. 5. — Sistemul optic de măsurare a amplitudinilor:
1 — sursă de lumină; *2* — oglindă; *3* — scară translucidă.

cîmpului magnetic în centrul viscozimetrului este de aproximativ 500 Oe. Pentru a se putea regla intensitatea cîmpului magnetic, fiecare fază a circuitului de alimentare al bobinelor este prevăzută cu cîte un reostat de circa 100 Ω. Cu ajutorul acestor reostate se compensează și eventualele deosebiri dintre bobine, astfel încît cîmpul magnetic să fie simetric. Schimbarea sensului de rotație al creuzetului se realizează prin reversarea cîmpului magnetic cu ajutorul unui întrerupător trifazat special.

Amplitudinea oscilației creuzetului a fost măsurată vizual cu ajutorul unui sistem optic simplu (fig. 5).

Cu ajutorul unei surse de lumină (1) se proiectează pe oglinjoara viscozimetrului (2) un puternic fascicul de lumină, care, după ce se reflectă,

se dirijează pe o scară milimetrică translucidă (3). Deoarece în calea fasciculului luminos, între becul şi lentila sursei de lumină (1), se află un fir metalic subţire, pe scara milimetrică se obţine un spot luminos avînd la mijloc imaginea clară a firului metalic. Lăţimea imaginii firului metalic fiind foarte mică (circa 0,2 mm), amplitudinile pot fi măsurate cu precizie.

b) *Metoda de calcul al indicelui de viscozitate cinematică* (ν)

Metoda de calcul elaborată de E.T.Şvidkovski permite să se obţină valorile absolute ale indicelui de viscozitate fără a fi nevoie de o etalonare prealabilă a viscozimetrului pe bază de fluide cu viscozitate cunoscută şi este totodată destul de simplă. Indicele de viscozitate se calculează după formula

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{M \cdot R}\right)^2 \frac{\left(\delta - \frac{\tau}{\tau_0}\delta_0\right)^2}{\sigma \cdot \tau}, \qquad (9)$$

unde

ν este indicele de viscozitate cinematică, cm^2/S,
K — momentul de inerţie al creuzetului fără proba metalică, $g.cm^2$,
M — masa probei metalice, g,
R — raza probei de metal, cm,
δ — decrementul logaritmic de amortizare a oscilaţiilor rotative ale creuzetului cu proba metalică,
δ_0 — idem al creuzetului fără proba metalică,
τ — perioada unei oscilaţii complete a creuzetului cu proba metalică, s,
τ_0 — idem a creuzetului fără proba metalică, s,
σ — un coeficient care ţine seama de influenţa părţii inferioare a creuzetului; valoarea lui se obţine din formula :

$$\sigma = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right) - \frac{3}{8}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2 - a + \frac{2R}{H}\left(b - c\frac{\delta}{2\pi}\right), \qquad (10)$$

unde H este înălţimea probei metalice din creuzet;
a, b, c, — coeficienţi care se iau din tabele.

Decrementul logaritmic al amortizării oscilaţiilor probei metalice se calculează după formula

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n}, \qquad (11)$$

unde n este numărul de oscilaţii complete observate,
A_0 şi A_n — amplitudinea oscilaţiilor la începutul şi sfîrşitul unei serii de oscilaţii observate, în mm.

Remarcăm că formula (11) poate fi aplicată numai în cazul cînd relaţia dintre logaritmul amplitudinilor din cadrul unei serii de oscilaţii şi numărul oscilaţiilor $\ln A_n = f(n)$ este liniară şi în cursul unei serii de osci-

laţii poziţia O a spotului luminos rămîne constantă. De aceea, înainte de a începe determinările propriu-zise se construieşte graficul $\ln A_n = f(n)$ şi numai dacă se obţine o linie dreaptă, se poate trece la calculul decrementului logaritmic. Modificarea poziţiei O poate fi înlăturată prin imprimarea unor oscilaţii de lungă durată creuzetului.

Calculul indicelui de viscozitate se face din aproape în aproape. La început se ia $\sigma = 1$, şi astfel, cu ajutorul formulei (9), se obţine prima aproximare a lui $\nu(\nu_0)$. Se află apoi valoarea criteriului

$$y = \frac{2\pi R^2}{\nu_0 \tau} \tag{12}$$

(care trebuie să fie mai mare decît 100) şi, în funcţie de aceasta, se iau din tabele valorile coeficienţilor a, b, şi c, după care se calculează σ din formula (10). Se obţine astfel σ_1. Următoarea aproximare a indicelui de viscozitate se obţine din relaţia

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{\sigma_1}. \tag{13}$$

La fel se procedează şi cu celelalte aproximări (în general sînt suficiente trei, în afară de ν_0).

Momentul de inerţie K trebuie determinat cu mare precizie, deoarece el intră în formula de calcul la puterea a doua. Pentru aceasta se poate folosi formula [2]:

$$K = \frac{\tau_0^2 K'}{\tau'^2 - \tau_0^2}, \tag{14}$$

unde τ_0 este perioada unei oscilaţii complete a creuzetului (bineînţeles împreună cu întreg sistemul suspendat de firul elastic) fără proba metalică s,

τ' — perioada unei oscilaţii complete a creuzetului împreună cu un etalon al cărui moment de inerţie K' este cunoscut.

Pentru a se obţine rezultate bune prin utilizarea formulei (14), este necesar să se folosească un etalon cu moment de inerţie cît mai mare, dar cu greutate cît mai mică (deci cu raza mare). Perioadele τ şi τ_0 se obţin ca medie aritmetică a cel puţin 50 de perioade complete. Este bine ca momentul de inerţie K' să fie determinat cu cel puţin două etaloane, pentru a se evita eventualele erori întîmplătoare.

Momentul de inerţie K' se determină după relaţia

$$K' = \frac{1}{2} m r^2, \text{ măsurat în g. cm}^2, \tag{15}$$

unde

m reprezintă masa etalonului în g.

r — raza lui, în cm.

Pe baza experienţei dobîndite în cursul efectuării lucrării de faţă, se poate afirma că cele mai sigure rezultate se obţin atunci cînd, în

cursul unei serii de experienţe succesive, parametrii viscozimetrului suferă modificări minime, adică atunci cînd creuzetele folosite au aceleaşi dimensiuni şi aceeaşi greutate (deci acelaşi moment de inerţie).

Trebuie însă menţionat că, atunci cînd se lucrează la temperaturi ridicate (1500 — 1700°C) această condiţie se respectă foarte greu, deoarece de cele mai multe ori creuzetele pot fi folosite doar o singură dată (datorită fisurării lor), iar creuzetele, chiar de acelaşi tip, nu au totdeauna aceleaşi caracteristici.

4. METODA DE DETERMINARE A REZISTIVITĂŢII ELECTRICE A ALIAJELOR Fe-P

Viscozimetrul a cărui construcţie a fost descrisă mai sus permite şi determinarea rezistivităţii electrice a metalelor şi aliajelor, atît în stare solidă, cît şi în stare lichidă. Detaliat metoda este descrisă de către A. R. Regel (autorul ei) [14]. Vom menţiona numai că ea se bazează pe faptul că unghiul la care se roteşte creuzetul cilindric conţinînd o probă metalică atunci cînd asupra lui acţionează un cîmp magnetic rotativ este proporţional cu conductivitatea electrică a probei.

În cazul cînd parametrii cîmpului magnetic şi ai firului elastic de care este atîrnat creuzetul rămîn neschimbaţi, iar creuzetele folosite sînt de aceleaşi dimensiuni, unghiul la care se roteşte creuzetul este funcţie numai de rezistivitatea probei şi de densitatea ei.

Etalonarea s-a efectuat determinînd unghiul de rotire al creuzetului cu o probă de fier pur.

Pentru calculul rezistivităţii s-a folosit formula

$$\rho_{aliaj} = \frac{\varphi_{Fe}}{\varphi_{aliaj}} \left(\frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{aliaj}} \right)^{5/3} \cdot \rho_{Fe}, \qquad (16)$$

unde

ρ_{aliaj} reprezintă rezistivitatea electrică a aliajului, în ohm.cm. $\times 10^{-6}$,
ρ_{Fe} — rezistivitatea fierului pur, în ohm.cm. $\times 10^{-6}$,
φ_{Fe} — unghiul de rotire al creuzetului conţinînd proba de fier pur, cm;
φ_{aliaj} — idem, cu proba de aliaj, cm,
γ_{Fe} şi γ_{aliaj} — densitatea fierului pur şi a aliajului la temperatura dată, în $\frac{g}{cm^3}$.

Valoarea rezistivităţii fierului pur a fost împrumutată din literatura de specialitate (vezi tabela 1).

Unghiurile φ_{Fe} şi φ_{aliaj} se obţin ca diferenţă între unghiul de rotire global φ_{Σ} şi unghiul de rotire al creuzetului fără proba metalică (φ_0).

Metoda de mai sus este foarte simplă, dar prezintă inconvenientul că necesită cunoaşterea rezistivităţii metalului de bază şi a variaţiei ei cu temperatura, precum şi cunoaşterea densităţii metalului de bază şi aliajelor studiate la diferite temperaturi. Primul inconvenient poate fi înlăturat,

efectuînd măsurători absolute [14], dar în acest caz calculul rezistivității devine mai greoi.

În încheiere menționăm că o mare importanță are alegerea parametrilor firului elastic de suspensie. Unii autori au încercat să îmbine în cadrul aceleiași experiențe determinarea viscozității și rezistivității electrice, ceea ce presupune folosirea aceluiași fir elastic. Acest mod de lucru reduce timpul afectat determinărilor, dar duce la obținerea unor rezultate mai puțin precise la determinarea rezistivității, deoarece firul folosit la determinarea viscozității are diametrul de circa 0,1 mm, iar diametrul optim al firului pentru determinarea rezistivității este de 30 — 50 μ.

De aceea este recomandabil ca determinarea viscozității și rezistivității electrice să se facă în mod separat, cu fire de suspensie și creuzete diferite.

5. MODUL DE LUCRU ȘI DETERMINĂRILE DE CONTROL

Aliajele de fier-fosfor pentru determinarea viscozității și conductivității electrice au fost preparate din fier carbonilic pur, conținînd 0,005 %C și urme de Mn, Si, P și S. Pentru îndepărtarea oxigenului (fierul carbonilic conține o mare cantitate de oxigen), fierul a fost supus unui tratament special, constînd din încălzire la 1 200°C în vid de circa 10^{-3} mm col. Hg timp de două ore, menținere în hidrogen timp de două ore la aceeași temperatură (1 200°C) și menținere în vid timp de o oră cu reducerea temperaturii pînă la 800 — 1 000°C. Acest ciclu a fost repetat de 3 — 4 ori, reușindu-se astfel să se reducă conținutul de oxigen al fierului pînă la 0,002 — 0,003 %.

Din fierul pur astfel obținut și fosfor pur s-a preparat un feroaliaj cu 25 — 27 %P în cuptorul Tamman în atmosferă de argon. Din fierul pur și ferofosfor s-au obținut apoi aliajele necesare pentru determinările de viscozitate și conductivitate electrică.

Înainte de a trece la o nouă serie de determinări (cu un nou aliaj). viscozimetrul a fost pregătit prin încălzire la 1 800°C timp de 2 — 3 ore sub vid de 10^{-2} — 10^{-3} mm col. Hg. După aceasta s-a introdus creuzetul cu proba de aliaj și s-a făcut vid timp de 1,5 — 2,0 ore, fără a ridica prea mult temperatura (300 — 400°C). Determinările s-au efectuat în atmosferă de heliu, la o presiune de 770 — 780 mm col. Hg.

Creuzetele și sistemul de suspensie folosite au asigurat un moment de inerție de 22 — 25 g cm² și o perioadă $\tau_0 = 4S$. La fiecare temperatură s-au luat în considerare 4 — 6 serii de oscilații. Pentru fiecare serie s-a calculat decrementul logaritmic δ_i după formula (3), iar apoi decrementul mediu, ca medie aritmetică a decrementilor tuturor seriilor $\left(\delta_m = \frac{\Sigma \delta_i}{n}\right)$. Valoarea lui δ_m a fost introdusă apoi în formula (1) pentru calculul viscozității. Decrementul mediu δ_m a fost obținut pe baza decrementilor δ_i cu valori apropiate (au fost excluși cei care au diferit în proporție mai mare de 2 %).

La determinarea rezistivităţii s-a folosit un fir de suspensie cu diametrul de 50 μ şi lungimea de 150 mm. Creuzetele (din Al_2O_3) au avut diametrul de circa 15 mm şi înălţimea de 35 mm. Greutatea probei metalice a fost de 18 g.

Pentru verificarea viscozimetrului au fost efectuate o serie de determinări de probă pe fier pur. Rezultatele sînt foarte apropiate de cele obţinute de alţi autori (fig. 6).

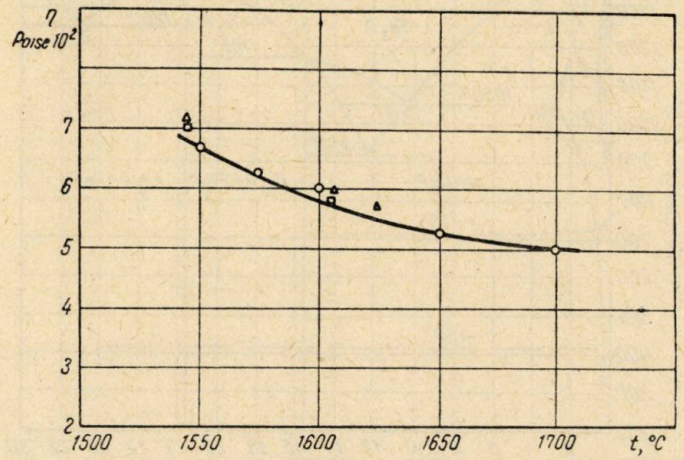


Fig. 6. — Rezultatele determinării viscozităţii dinamice a fierului de către diferiţi autori:
□ — Cavalier; △ — Turovski; ○ — autorul.

Pentru verificarea aparatului din punctul de vedere al determinării rezistivităţii electrice s-a determinat modificarea rezistivităţii la topirea fierului pur. Raportul $\left(\frac{\rho_{lich.}}{\rho_{sol.}}\right)_{t_{top}}$ obţinut (0,95) este foarte apropiat de cel obţinut de A. R. Regel (vezi tabela 1).

6. VISCOZITATEA ALIAJELOR DE FIER-FOSFOR

a) *Sistemul fier-fosfor. Diagrama de echilibru*

În prezent, diagrama de echilibru fier-fosfor este întocmită în mod minuţios pînă la conţinutul de fosfor de 30 % (fig. 7). În acest interval de concentraţii de fosfor au fost stabiliţi următorii compuşi definiţi: Fe_3P (15,6 %P), Fe_2P (21,7 %P), FeP (35,68 %P). La concentraţii mai mari de fosfor, în aliajele fier-fosfor se mai întîlnesc compuşii definiţi FeP_2 (52, 59 % P) şi $FeP_{(2,57-3,88)}$. Dintre fosfurile de mai sus, numai

Fe_2P se topeşte în mod congruent, restul disociind înainte de topire (se formează prin reacţii peritectice). La 10,5 şi 27 %P, diagrama de echilibru Fe-P prezintă două eutectice.

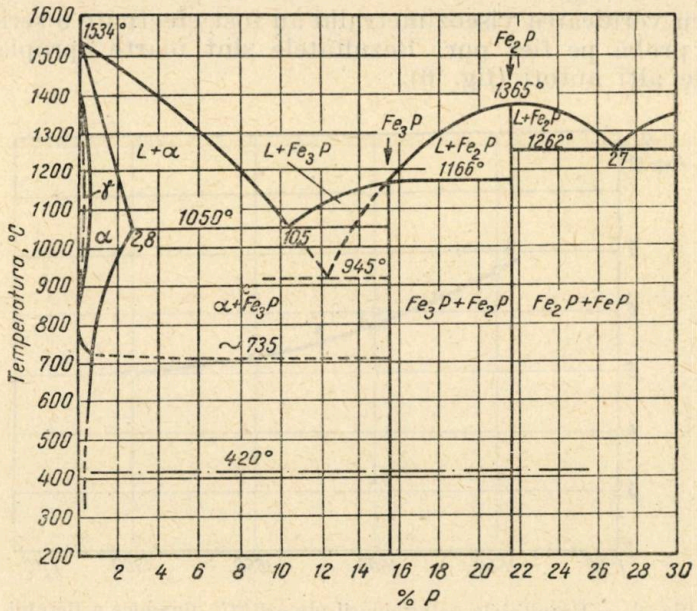


Fig. 7. — Diagrama de echilibru Fe-P.

Pentru metalurgie prezintă importanţă numai fosfurile Fe_3P şi Fe_2P. În tabela 2 sînt date valorile efectului termic de formare a diferitelor fosfuri.

Tabela 2

Fosfura	Efectul termic de formare ($-\Delta H_{298}$), kcal/mol după diverşi autori			
	[15]	[16]	[17]	[18]
Fe_3P	38,8	40,0	50,6	35,2
Fe_2P	38,1	36,0	49,9	34,5
FeP	29,0	28,0	40,4	25,0
FeP_2	43,2	42,0	64,8	34,0

b) *Rezultatele determinării viscozităţii cinematice a aliajelor fier-fosfor*

Viscozitatea aliajelor fier-fosfor a fost foarte puţin studiată pînă în prezent. În metalurgie este cunoscut faptul că fosforul reduce viscozitatea aliajelor fier-carbon. Prin aceasta se explică proprietăţile de turnare superioare ale fontei fosforoase.

În lucrarea de faţă, viscozitatea aliajelor fier-fosfor a fost studiată la concentraţii de fosfor foarte variate (0 ÷ 24%). Scopul urmărit a fost acela de a se obţine cît mai multe date cu privire la influenţa fosforului asupra viscozităţii fierului lichid şi la structura aliajelor de fier-fosfor în stare lichidă. O problemă interesantă era şi aceea de a se

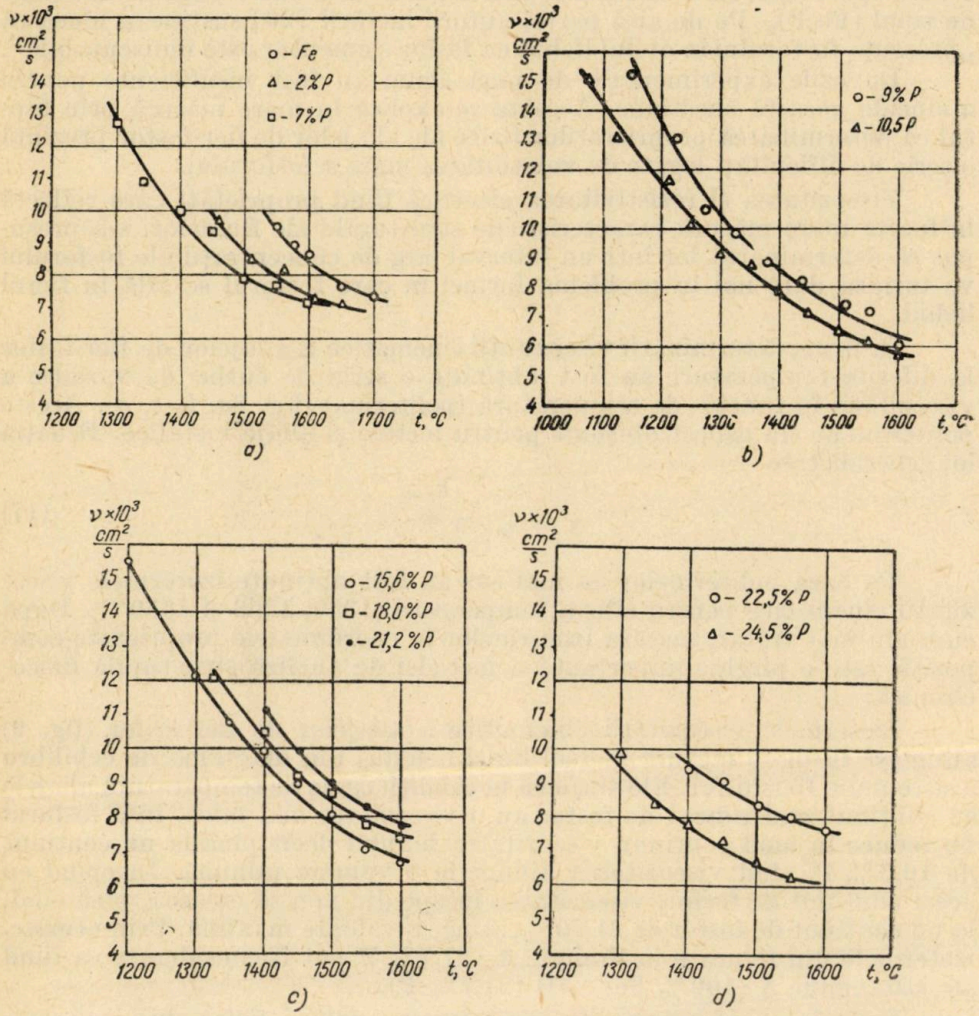


Fig. 8. *a*, *b*, *c*, *d* — Variaţia viscozităţii cinematice a aliajelor Fe-P în funcţie de temperatură.

aduce o contribuţie la stabilirea formei în care fosforul este prezent în aliajele sale cu fierul (respectiv în oţel şi fontă). Importanţa acestei probleme rezultă din faptul că modul în care se comportă fosforul în

cursul solidificării oțelului și fontei, cinetica oxidării lui la elaborarea oțelului etc. sînt determinate în mare măsură de forma în care se află fosforul în oțel și fontă.

Bazîndu-se pe faptul că efectul termic de formare a fosfurii Fe_3P este ceva mai mare decît al fosfurii Fe_2P (vezi tabela 2), G. Schenck [19] a emis ipoteza că în oțelul lichid fosforul s-ar afla sub formă de molecule de tipul $(Fe_3P)_2$. Pe de altă parte, autorii lucrării [20] susțineau ideea că „prezența fosforului în oțelul lichid ca fosfor elementar este indiscutabilă".

Dovezile experimentale de pînă acum au fost insuficiente pentru a elucida această chestiune. Aceasta se explică în mare măsură prin faptul că determinarea proprietăților fizice ale aliajelor de fier-fosfor prezintă o serie de dificultăți legate de volatilitatea mare a fosforului.

Viscozitatea și rezistivitatea electrică fiind proprietăți care reflectă în foarte mare măsură caracteristicile structurale ale fluidelor, s-a presupus că determinarea lor într-un interval larg de concentrații ale fosforului va furniza date noi în problema formei în care fosforul se află în fierul lichid.

În urma determinării viscozității cinematice a aliajelor de fier-fosfor la diferite temperaturi au fost obținute o serie de curbe de variație a viscozității în funcție de temperatură (politerme) (fig. 8*a*, *b*, *c*, *d*). Aceste politerme au un aspect obișnuit pentru metale și aliaje metalice. Ecuația lor generală este

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{E_{visc.}}{RT}}. \tag{17}$$

Pe baza politermelor de mai sus au fost obținute izotermele viscozității cinematice pentru cîteva temperaturi (1350, 1450 și 1550°C). După cum am mai arătat, analiza izotermelor în coordonatele proprietate-compoziție este o pîrghie importantă a metodei de analiză structurală fizico-chimică.

Izotermele viscozității cinematice a aliajelor de fier-fosfor (fig. 9) amintesc în mare măsură mersul liniei lichidus din diagrama de echilibru a sistemului fier-fosfor. Ele arată că în condiții egale de temperatură aliajele cu conținut mai ridicat de fosfor au o viscozitate mai mică, însă fosforul nu reduce în mod continuu viscozitatea fierului decît pînă la un conținut de 10,5 % P, cînd viscozitatea ajunge la o valoare minimă. Începînd cu acest conținut de fosfor, viscozitatea începe din nou să crească, pînă cînd, la un conținut de fosfor de 21,70 %, atinge o valoare maximă. Prin urmare, izotermele din figura 9 în limitele 0—21,7 % P pot fi considerate ca fiind ale sistemului A (100 % Fe) — B (21,7 % P).

Bazîndu-se pe principiile generale ale analizei fizico-chimice, componentul *B* al sistemului lichid amintit mai sus și căruia îi corespunde un maxim al izotermei viscozității reprezintă o cvasicombinație chimică de tipul fosfurii Fe_2P. Desigur, ar fi greșit să se vorbească de existența în aliajul topit al unor molecule ca atare, însă maximul izotermelor constituie o dovadă a faptului că ordinea apropiată ce caracterizează aranjarea atomilor în rețeaua cristalină a fosfurii Fe_2P în stare solidă nu se

modifică în mod radical la topire, ci se menţine în linii mari şi în stare lichidă pînă la temperaturi destul de ridicate (1 600° C şi poate chiar mai mult). Desigur, ordinea aranjării atomilor nu se va răspîndi la distanţe mari, ca în stare solidă, ci se va limita la grupări mai mici de atomi (cvasimolecule), în cadrul cărora există forţe mari de coeziune. Tocmai prezenţa

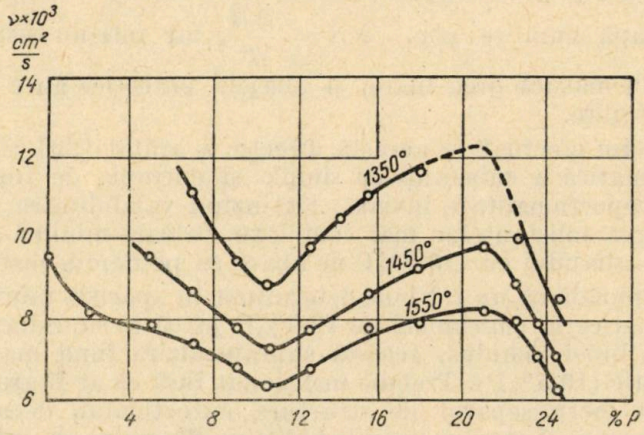


Fig. 9. — Izotermele viscozităţii cinematice a aliajelor Fe-P.

acestor forţe, alături de mărimea grupărilor cvasimoleculare, sînt factorii care determină apariţia maximelor pe izotermele viscozităţii cinematice.

După părerea unor autori [21], legăturile interatomice în cadrul cvasimoleculelor de tip Fe_2P sînt în cea mai mare parte de tip homeopolar, lucru care confirmă cele spuse mai sus, întrucît legăturile de acest tip sînt caracterizate prin saturaţie şi orientare.

Totodată trebuie remarcat faptul că izotermele viscozităţii cinematice nu prezintă nici o particularitate la conţinutul de fosfor de 15,6%, care corespunde în stare solidă fosfurii de fier Fe_3P. Acest lucru trebuie interpretat ca o dovadă a faptului că în stare lichidă nu există grupări de atomi care să corespundă ordinii apropiate din cristalele de Fe_3P. Prin urmare, ipoteza lui G. Schenck [19] cu privire la faptul că fosforul se găseşte în fierul lichid sub formă de $(Fe_3P)_2$ nu este confirmată de datele obţinute în cadrul lucrării de faţă. Forma izotermelor viscozităţii cinematice nu confirmă nici ipoteza autorilor lucrării [20] că fosforul se află în oţel sub formă de fosfor elementar (în acest caz izotermele n-ar trebui să prezinte maxime şi minime). După cum se observă din figura 9, la temperaturi relativ mici maximul viscozităţii cinematice este mai pronunţat decît la temperaturi mai ridicate. Acest lucru este explicabil, căci cu creşterea temperaturii legăturile interatomice slăbesc, sistemul tinzînd într-o măsură din ce în ce mai mare spre idealitate, care, după cum se ştie, este caracterizată, printre altele, şi prin faptul că coeziunea atomilor aceluiaşi component este aceeaşi ca şi între atomii a doi componenţi diferiţi.

După cum arată izotermele din figura 9, atît adăugarea fosforului în fier, cît și adăugarea fierului în Fe_2P duc la scăderea viscozității în sistemul Fe-P. Valoarea minimă a viscozității este atinsă la un conținut de fosfor de 10,5%. Fenomenul de viscozitate minimă, întîlnit la numeroase aliaje eutectice nu a fost încă complet elucidat. Este posibil ca el să fie determinat de faptul că aliajele eutectice au o entropie maximă de topire, deoarece, după cum se știe, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$, iar într-un sistem dat ΔH nu variază în măsură prea mare, și aliajele eutectice au o temperatură minimă de topire.

Un studiu efectuat în această direcție a arătat [22] că între viscozitatea cinematică a substanțelor simple și entropia de topire există o relație de proporționalitate inversă. Extinzînd valabilitatea acestei constatări și asupra substanțelor mai complexe, valoare minimă a viscozității cinematice a aliajului cu 10,5%P ne apare ca pe deplin justificată.

Fără îndoială că un rol bine determinat în apariția minimului viscozității cinematice la conținutul de 10,5%P joacă și supraîncălzirea peste temperatura liniei lichidus, această supraîncălzire fiind maximă pentru aliajul eutectic (10,5%P). Trebuie menționat însă că ar fi greșit să se priveacă acest lucru separat de structura eutecticului, deoarece tocmai aceasta determină și mersul liniei lichidus pe diagrama de echilibru Fe-P. În prezent, un foarte mare număr de autori consideră că aliajele eutectice sînt caracterizate printr-o structură submicroneomogenă. Aceasta înseamnă că în eutecticul în stare lichidă există microdomenii cu o concentrație mărită a unui component sau altul (în cazul de față Fe sau P), adică la topire, în limitele unor grupări de $10^3 - 10^4$ atomi, se menține ordinea apropiată, proprie aliajelor eutectice în stare solidă în apropierea temperaturii de topire. De aceea este logic să se presupună că și minimul liniei lichidus de pe diagrama de echilibru este strîns legat de aceste trăsături caracteristice ale structurii aliajelor eutectice în stare lichidă.

Se poate, în consecință, afirma că aliajele de fier-fosfor în stare lichidă la temperaturile întîlnite frecvent în metalurgie sînt departe de a fi soluții ideale. Aceasta se datorește, după cum am arătat mai înainte, faptului că în stare lichidă interacțiunea dintre atomii de fier și fosfor duce la apariția unor grupări cvasimoleculare, în cadrul cărora ordinea apropiată este similară cu cea a cristalelor de fosfură Fe_2P.

Concluzia de mai sus este confirmată și de rezultatele calculului energiei de activare și energiei libere de activare a curgerii, efectuat pe baza rezultatelor determinării viscozității cinematice a aliajelor fier-fosfor.

După cum s-a menționat, variația viscozității cinematice a aliajelor fier-fosfor în funcție de temperatură se poate exprima prin ecuația (17). Prin urmare, cunoscînd viscozitatea, se poate determina de aici valoarea lui E_{visc}. Pentru aceasta însă este necesar să se admită că energia de activare nu variază cu temperatura și că factorul ν_0 este constant.

Aceste simplificări sînt necesare pentru a se putea calcula $E_{visc.}$ pe baza datelor experimentale. Într-adevăr, logaritmînd expresia (17), obţinem

$$\ln \nu = \ln \nu_0 + \frac{E_{visc.}}{RT}. \tag{18}$$

Deci, construind diagrama $\ln \nu = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pe baza datelor experimentale obţinute la determinarea viscozităţii cinematice, valoarea lui $E_{visc.}$ se determină uşor, fiind dată de tangenta unghiului de înclinare al dreptei obţinute. Desigur, această metodă de determinare a valorii lui $E_{visc.}$ are doar un caracter calitativ în virtutea simplificărilor admise, însă aceasta nu constituie un inconvenient esenţial în cazul de faţă.

Energia de activare a curgerii este o caracteristică foarte importantă a interacţiunii moleculare. În prezent nu există însă o expresie prin care să se stabilească o relaţie între energia de activare, energia interacţiunii moleculare şi structura intimă a fluidelor. Este însă indiscutabil faptul că variaţia cu temperatura a indicelui de viscozitate şi deci energia de activare este determinată în primul rînd de energia interacţiunii moleculare şi numai în mică măsură de mărimea moleculelor. Cu alte cuvinte, factorul „dinamic" are pondere mai mare decît cel „geometric". Această

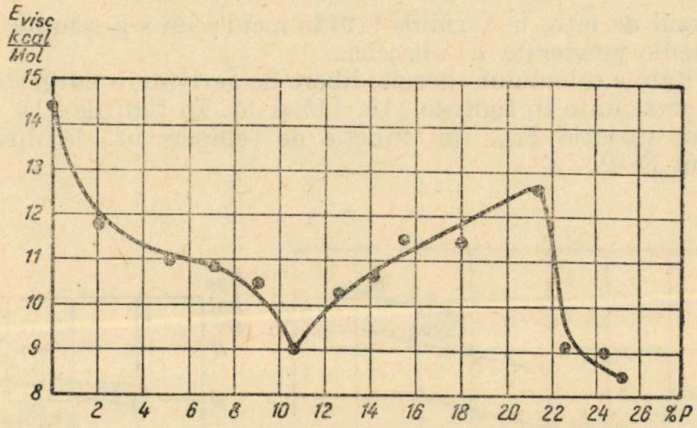


Fig. 10. — Variaţia energiei de activare a curgerii la aliajele Fe-P în funcţie de conţinutul de fosfor.

constatare este valabilă în mod deosebit la metale şi aliaje, pentru care formarea unor macromolecule nu este atît de specifică ca în cazul compuşilor organici.

Din cele de mai sus rezultă importanţa determinării energiei de activare a curgerii în scopul analizei structurale.

În figura 10 este reprezentată variaţia energiei de activare a curgerii la aliajele Fe-P în funcţie de conţinutul de fosfor. Ea vine să confirme

concluziile trase în urma analizei izotermelor viscozității cinematice. Se observă că în jurul conținutului de 21,7%P curba prezintă un maxim. Din punctul de vedere al teoriei vacanțelor, acest maxim poate fi explicat prin faptul că în cadrul grupărilor cvasimoleculare de tip Fe_2P, datorită interacțiunii moleculare puternice, pentru formarea vacanțelor și deplasarea „elementelor de curgere" (atomilor, grupărilor de atomi) este nevoie de o cantitate maximă de energie în raport cu aliajele învecinate.

O imagine similară ne oferă și variația energiei libere de activare a curgerii în funcție de conținutul de fosfor. Conform teoriei vacanțelor, energia liberă de activare nu este altceva decît energia liberă de formare a vacanțelor. După Eyring, ea poate fi calculată pe baza relației

$$F_{visc.} = RT \ln \frac{\nu \mu}{h N}, \tag{19}$$

unde

$F_{visc.}$ reprezintă schimbarea energiei libere în cursul unui act elementar de curgere,
ν — viscozitatea cinematică,
R — constanta gazelor,
h — constanta lui Planck,
N — numărul lui Avogadro,
μ — greutatea moleculară a fluidului.

În cazul de față, în formula (19) în locul μ lui s-a adoptat greutatea atomică medie ponderată a aliajelor.

Rezultatele calculului energiei libere de activare a curgerii în aliajele Fe-P sînt prezentate în figurile 11*a*, 11*b* și 12. În figurile 11*a* și 11*b* este reprezentată variația $F_{visc.}$ în funcție de temperatură la diferite aliaje din sistemul Fe-P.

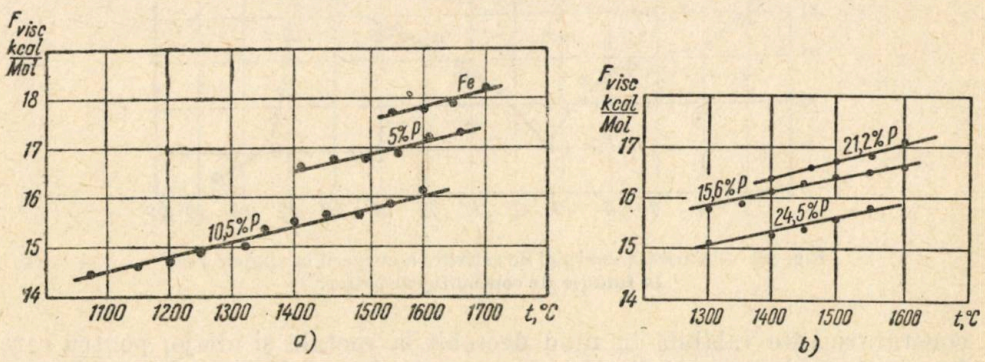


Fig. 11. *a*, *b* — Variația energiei libere de activare a curgerii la aliajele Fe-P în funcție de temperatură.

Se observă că pentru toate aliajele cercetate s-au obținut linii drepte. În valoare absolută, tangenta unghiului de înclinare al acestor drepte nu este altceva decît variația entropiei de activare $S_{visc.}$ a curgerii.

Din poziţia dreptelor rezultă că $S_{visc.}$ are pentru toate aliajele cercetate valori pozitive. Întrucît din rezultatele obţinute reiese că la toate aliajele energia liberă este mai mare decît energia totală de activare, conform expresiei energiei libere

$$F = E - T \cdot S, \tag{20}$$

reiese că variaţia entropiei la includerea particulei în procesul de curgere nu depinde de temperatură şi are valoare negativă.

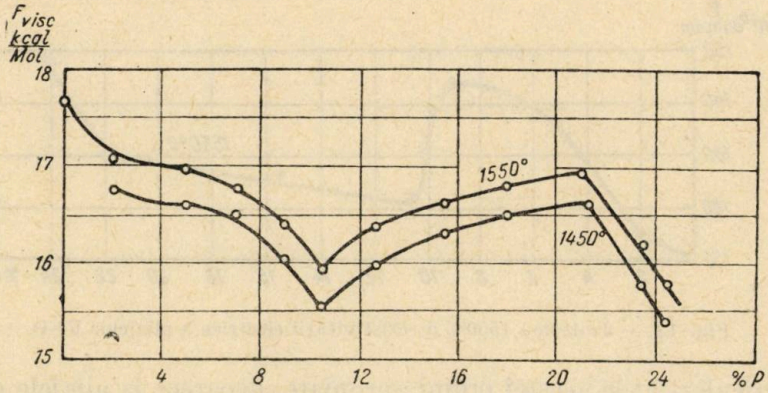


Fig. 12. — Izotermele energiei libere de activare a curgerii la aliajele Fe-P.

În figura 12 sînt prezentate izotermele variaţiei energiei libere de activare $F_{visc.}$ în funcţie de conţinutul de fosfor al aliajelor Fe-P pentru diferite temperaturi. Aceste izoterme de asemenea prezintă un minim la 10,5%P şi o schimbare bruscă de direcţie la 21,7%P, ceea ce reprezintă un indiciu suplimentar al probabilităţii existenţei grupărilor cvasimoleculare de tip Fe_2P în aliajele studiate.

c) *Rezistivitatea electrică a aliajelor Fe-P în stare lichidă.*

Studiul experimental amplu al rezistivităţii electrice a aliajelor de fier-fosfor în stare lichidă constituie o problemă dificilă, deoarece în literatura de specialitate nu există suficiente date privitoare la variaţia densităţii lor cu temperatura, iar fără a cunoaşte aceste date nu este posibilă determinarea rezistivităţii electrice. În lucrarea de faţă, rezistivitatea electrică a aliajelor de fier-fosfor a fost determinată numai la temperatura de 1 550°C, la care autorul articolului de faţă a efectuat şi determinarea densităţii acestor aliaje [1]). În acest fel s-a obţinut izoterma reprezentată în figura 13. După cum era de aşteptat, creşterea conţinutului de fosfor determină la început o creştere a rezistivităţii electrice a aliajelor de fier fosfor. În apropierea eutecticului se observă o scădere a rezistivităţii

[1]) Vezi „Studii şi cercetări de metalurgie" t. 9, 2 (1964).

electrice, legată, probabil, de fenomenul de dispersie a undei de conductivitate de către „coloniile" (microdomeniile) existente în structura aliajului eutectic lichid. După 10,5%P, rezistivitatea electrică crește din nou, mai puțin intens pînă la circa 21—22%P și în mod accentuat după acest conținut de fosfor. Schimbarea ritmului de creștere a rezistivității electrice la conținutul de fosfor de 21—22% este determinată, după părerea noastră, de apariția în aliaje a elementelor unei noi ordini, apropiate la conținuturi de fosfor mai mari decît 21—22%. Este greu de spus care

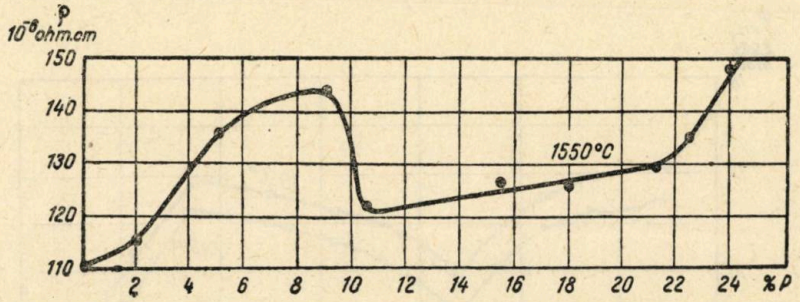


Fig. 13. — Izoterma 1550°C a rezistivității electrice a aliajelor Fe-P.

sînt particularitățile acestei ordini apropiate, deoarece la aliajele cu peste 21,7%P trecerea din stare solidă în stare lichidă este însoțită de schimbări structurale esențiale. Aceasta se explică prin faptul că nici una din combinațiile chimice din acest domeniu (FeP, FeP_2) nu se topesc congruent, ci se descompun mult înainte de a se topi.

În concluzie, atît viscozitatea, cît și conductivitatea aliajelor Fe-P în stare lichidă arată că aceste aliaje au o structură complexă, care variază în funcție de compoziția lor chimică. Caracterul izotermelor viscozității și rezistivității electrice, maximele și schimbările de direcție constituie un indiciu al existenței în stare lichidă a unor grupări cvasimoleculare a căror ordine apropiată este similară cu cea a moleculelor de fosfură Fe_2P în stare solidă. După toate probabilitățile, legătura dintre atomi în cadrul acestor grupări are un caracter în mare parte homeopolar. În ansamblu însă, caracterul legăturii dintre atomii de Fe și P în aliajele de fier-fosfor este mult mai complex.

Primită la redacție la 6 aprilie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. A. I. Bacinski, Zs. f. Physical. Chem., *84*, 643 (1913).
2. Е.Г. Швидковски, *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов*, Москва, 1955.
3. G. I. Goriaga, Lucrare de dizertație susținută la Universitatea de stat din Moscova, 1955.
4. S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, *The theory of rate processes*. New-York and London, 1941.

5. R. E. Ewell, H. Eyring, J. Chem. Phys., *5*, 726 (1937).
6. Mitsuo Shimoji, Phs. Chem. of Process Mettallurgy, New-York and London, 1961.
7. C. Andrade, Phylosofical Mag., *17*, 497, 698 (1934).
8. L. Brillouin, Journal de Physique, *3*, 326 (1922).
9. М. Ф. Широков, În culegerea *Вязкость жидкостей и коллоидных растворов.* Москва-Ленинград, 1944.
10. А.Р. Регел, În culegerea *Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии.* Edit. Univ. din Kiev, 1954.
11. H. Perlitz, Phil. Mag., **2**, 7 (1926)
12. Н. П. Морковский, А. Р. Регел, Журнал Теоретической физики, **XXIII**, *12* (1953).
13. O. Meyer Wied. Ann., **43**, *I* (1891).
14. А.Р. Регел, Журнал неорганической химии, **I**, *6* (1956).
15. O. Kubaschevski, Y. A. Catterall, *Thermochemical Data of alloys.* Pergamon Press., London — New-York 1956.
16. Ж.М. Голутвин, Журнал физической химии, 30 (1956).
17. В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, Б.Е. Левин, *Ферросплавы.* Металлургиздат, 1961.
18. P. C. Gosh, E. G. Hess, Science and Culture, **28**, *8* (1962).
19. Г. Шенк, *Физическая химия металлургических процессов.* **II**, 1936.
20. К. Трубин, Г. Ойкс, *Металлургия стали.* Металлургиздат, 1951.
21. О. А. Есин, П. В. Гельд, *Физическая химия пирометаллургических процессов.* Металлургиздат, 1954.
22. А.М. Корольков, В.Г. Юдин, În culegerea: *Физико-химические основы производства стали*, Москва, 1961.

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE SILICIU ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE, FIZICE ȘI STRUCTURII CRISTALINE FINE ALE OȚELURILOR SILICIOASE SUPUSE TRATAMENTULUI TERMOMECANIC LA TEMPERATURI SUPERIOARE (TTMTS)

DE

NICOLAE SASSU

candidat în științe tehnice

Ministerul Industriei Construcțiilor de Mașini

În lucrarea [1] s-a arătat influența gradului de deformare asupra proprietăților mecanice, microstructurii și structurii cristaline fine ale oțelurilor silicioase supuse tratamentului termomecanic la temperaturi superioare.

Prezintă de asemenea interes practic modul cum influențează creșterea conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice și structurii cristaline fine ale oțelurilor silicioase supuse tratamentului termomecanic, prin menținerea constantă a gradului de deformare.

Cercetarea oțelurilor silicioase este foarte importantă și din punct de vedere economic, deoarece aceste oțeluri sînt relativ ieftine, avînd în vedere compoziția lor chimică.

Studiul paralel al influenței conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice și structurii cristaline fine dă posibilitatea să se analizeze eficacitatea acestui element după tratamentul termomecanic.

Starea rețelei cristaline a interesat de mult pe cercetători, deoarece ea este în legătură cu problemele de rezistență ale metalelor.

Unele cercetări au fost consacrate studierii rețelei cristaline după tratamentul termomecanic [2], [3]. Totuși sînt puține cercetări în care s-a studiat influența unui singur element asupra structurii cristaline fine.

Publicat în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie", 1965, nr. 1.

St. cerc. metalurg. tom. 10, nr. 1, p. 31—48, București, 1965

În literatură nu se întîlnesc lucrări în care s-a studiat influența siliciului asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor după tratamentul termomecanic, paralel cu schimbările structurii cristaline fine.

Lucrarea lui Guliaev [4] a arătat în mod experimental efectul de durcisare al siliciului asupra feritei. Acest lucru a fost confirmat de asemenea în lucrările lui Șteinberg [5], [6], [7], precum și ale altora [8].

Dizolvîndu-se în ferită, siliciul deformează prin aceasta rețeaua cristalină a fierului și favorizează creșterea durității și a rezistenței oțelului. Duritatea oțelului crește prin mărirea cantității de siliciu în soluție.

După datele din literatură, siliciul mărește rezistența oțelului, micșorînd plasticitatea. Experiențele noastre au arătat că după tratamentul termomecanic siliciul mărește considerabil rezistența oțelului prin menținerea satisfăcătoare a caracteristicilor de plasticitate.

Compoziția chimică a oțelurilor folosite în cercetare este arătată în tabela 1.

Tabela 1

Compoziția chimică a oțelurilor cercetate

Denumirea convențională a oțelurilor	Numărul șarjei	Conținutul elementelor în %				
		C	Si	Mn	Cr	Ni
			GRUPA I			
A	958	0,48	2,20	0,87	0,20⩽	0,10
B	959	0,57	2,10	0,87	,,	0,086
C	2007	0,66	2,14	0,77	,,	0,20 ⩽
			GRUPA a II-a			
D	2008	0,58	1,60	0,81	,,	,,
E	2009	0,62	2,16	0,85	,,	,,
F	2010	0,59	2,65	0,83	,,	,,
			GRUPA a III-a			
G	2181	0,45	1,37	0,90	,,	,,
H	2213	0,50	1,41	0,80	,,	,,
I	2273	0,53	1,42	0,89	,,	,,
			GRUPA a IV-a			
J	2359	0,49	0,99	0,80	,,	,,
K	2215	0,47	1,34	0,81	,,	,,
L	2360	0,50	1,71	0,82	,,	,,

Elaborarea oțelului s-a făcut în cuptor cu inducție, folosindu-se materiale obișnuite. Turnarea metalului s-a făcut în lingouri cu greutatea de 10 kg. Lingourile au fost supuse forjării, obținîndu-se semifabricate cu dimensiunile de 20 × 20 × 100 mm. Deformarea plastică a semifabricatelor în stare austenitică s-a realizat la laminorul de laborator cu diametrul valțurilor de 155 mm și cu o viteză de laminare de 13,5 m/min.

Temperatura de încălzire a semifabricatelor a fost pentru toate mărcile de oțel de 940—960°C. Timpul de laminare a fost de aproximativ

5 s. În majoritatea cazurilor, deformarea la 50 și 70% s-a realizat dintr-o singură trecere, iar deformarea la 85% din două treceri.

După terminarea laminării, semifabricatele obținute au fost supuse imediat călirii.

Grupa epruvetelor de control, care n-au fost supuse tratamentului termomecanic (0% deformare), de asemenea au fost supuse călirii după încălzire la 950°C.

După tratamentul termomecanic și revenire corespunzătoare, din semifabricate, s-au executat la mașina de polizat epruvete speciale (cu secțiunea de 2 × 4 și lungimea de 60 mm) pentru încercarea la tracțiune.

1. INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE SILICIU ASUPRA REZISTENȚEI ȘI PLASTICITĂȚII OȚELULUI

a. *Grupa II-a a oțelurilor silicioase (D, E și F).*

Pentru a determina influența conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice după TTMTS, s-au folosit două grupe de oțeluri în care conținutul de carbon și mangan a fost aproximativ constant, iar siliciul variabil. În această grupă, conținutul de carbon a fost în medie 0,60%, iar siliciul a crescut de la 1,6 la 2,65% (tabela 1).

Rezultatele încercărilor mecanice ale epruvetelor supuse tratamentului termomecanic la temperaturi înalte, precum și a epruvetelor supuse numai călirii și revenirii (0% deformare), au arătat (fig. 1) că mărirea conținutului de siliciu în oțel provoacă creșterea bruscă a rezistenței la rupere (σ_r), limitei de curgere condiționată ($\sigma_{0.2}$) și a rezistenței reale (Sk). Gîtuirea specifică (ψ) și alungirea specifică (δ) nu se micșorează în mod esențial prin creșterea conținutului de siliciu. După TTMTS, caracteristicile plasticității sînt mai mari în comparație cu cele obținute după tratamentul termic obișnuit, indiferent de concentrația siliciului în oțel (fig. 1).

Se prezintă mai jos, comparativ, în ce măsură 1% Si modifică caracteristicile de plasticitate și rezistență ale oțelului atît după tratamentul termomecanic, cît și după tratamentul termic obișnuit.

Tratamentul termic obișnuit, rev. 200°C, 1 oră	TTMTS-deform. 50% la 950°C, călire, rev. 200°C, 1 oră
σ_r — crește cu 10 kg/mm²	σ_r — crește cu 25 kg/mm²
$\sigma_{0.2}$ — „ „ 10 „	$\sigma_{0.2}$ — „ „ 15 „
S_k — „ „ 20 „	S_k — „ „ 20 „

Datele prezentate (valori medii) arată schimbarea proprietăților mecanice prin creșterea conținutului de siliciu de la 1,60 la 2,65% (aproximativ 1% Si).

Astfel, prin mărirea conținutului de siliciu cu 1%, caracteristicile de rezistență cresc o dată cu menținerea unei plasticități satisfăcătoare (fig. 2 și 3).

După cum se vede din figura 1, după TTMTS cu o deformare de 50%, rezistența la rupere atinge în medie 255 kg/mm² la un conținut

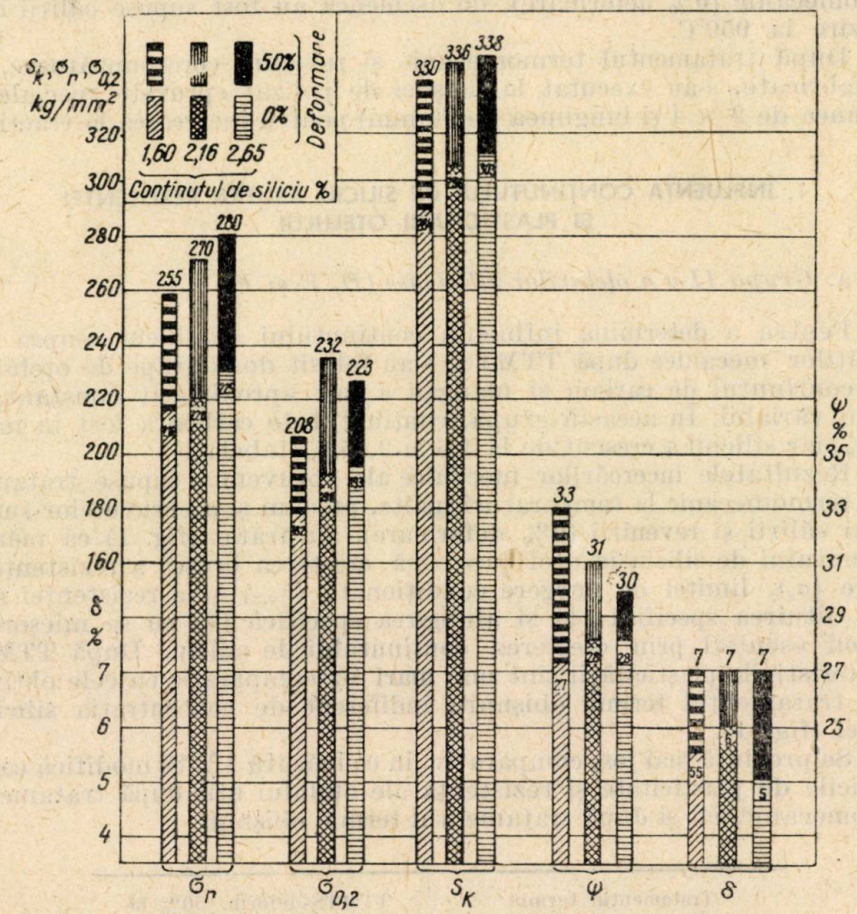
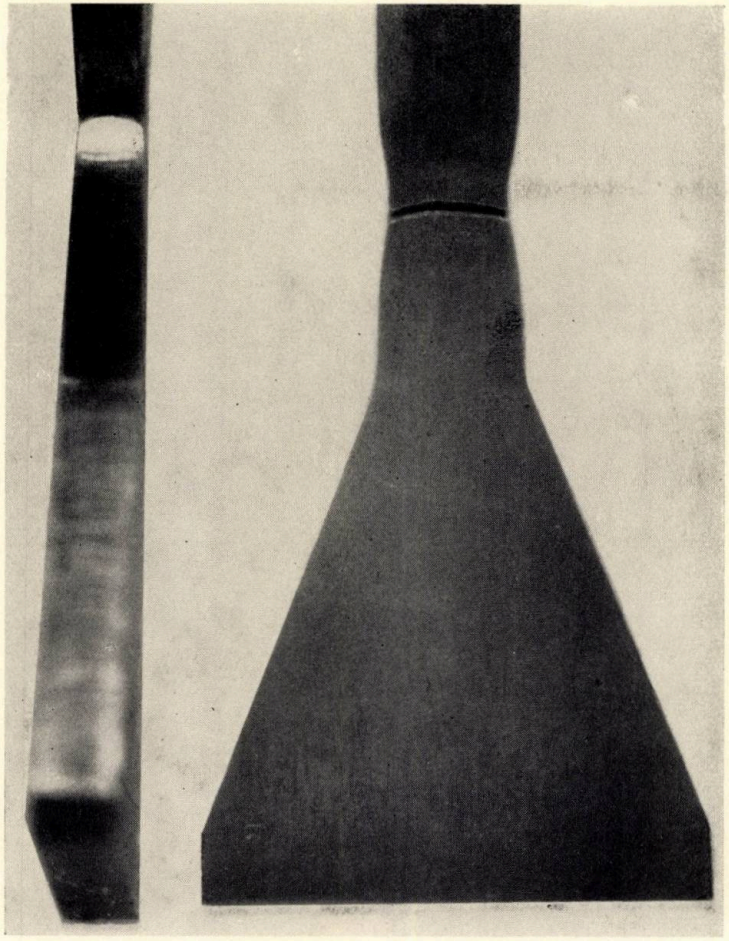


Fig. 1. — Influența conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor de *D*, *E* și *F* după TTMTS:
— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră;
— deformare 50% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

de siliciu de 1,60%. Prin creșterea conținutului de siliciu cu 1%, adică aproximativ pînă la 2,65%, rezistența oțelului crește pînă la 280 kg/mm².

Așa cum s-a arătat, prin efectuarea TTMTS după regimul menționat, gîtuirea specifică (ψ) se micșorează neînsemnat prin creșterea conținutului de siliciu în intervalul arătat.



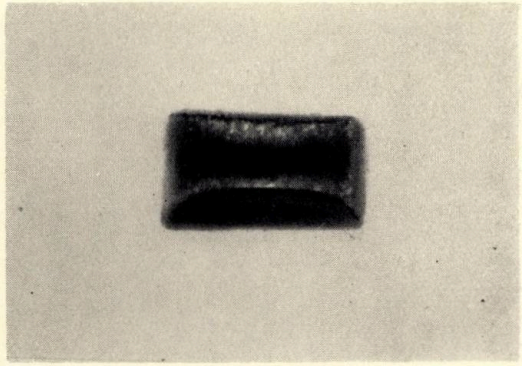


Fig. 3. — Caracterul ruperii epruvetelor prin încercarea la întindere după TTMTS.

Fig. 2. — Caracterul ruperii epruvetelor prin încercarea la întindere după TTMTS.

Dacă la un conținut de 1,60% Si, ψ gîtuirea specifică e de 33%, prin creșterea conținutului de siliciu pînă la 2,65% gîtuirea specifică se menține practic la același nivel, $\psi = 30\%$. De asemenea alungirea specifică (δ) nu se schimbă și se menține egală cu 7%. Rezultă deci că după tratamentul termomecanic indicatorii plasticității (ψ și δ) se mențin la valori ridicate chiar și la un conținut de siliciu pînă la 2,65%.

Datele obținute arată că după tratamentul termomecanic caracteristicile plasticității, indiferent de conținutul de siliciu și carbon în oțel (în limitele studiate), nu numai că corespund normelor indicate de N.A. Minkevici [9] pentru arcuri și resoarte lucrînd în condiții speciale ($\psi = 25\%$ și $\delta = 5\%$), dar și depășesc aceste norme.

După tratamentul termic obișnuit (călire și revenire), prin creșterea conținutului de siliciu de la 1,60 la 2,65% rezistența oțelului se modifică foarte puțin. Dacă la 1,60% Si rezistența la rupere este egală cu 202 — 225 kg/mm², prin creșterea conținutului de siliciu pînă la 2,16% rezistența atinge numai 206—228 kg/mm², iar prin creșterea mai departe a conținutului de siliciu pînă la 2,65% ea practic nu se schimbă și rămîne egală cu 223—227 kg/mm².

Limita de curgere condiționată ($\sigma_{0,2}$) și limita de rezistență reală (Sk) de asemenea cresc neînsemnat prin mărirea conținutului de siliciu după tratamentul termic obișnuit. Aplicarea TTMTS schimbă însă în mod radical rezultatele, așa cum rezultă din figura 1.

În prezenta lucrare, pentru a arăta influența conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor *D*,*E*,*F*, tratamentul termomecanic s-a efectuat cu o deformare de 50, 70 (dintr-o singură trecere) și 85% (din două treceri).

Rezultatele încercărilor mecanice ale epruvetelor supuse TTMTS după regimul menționat au arătat că se obțin rezultate mult mai stabile la deformări de 50 și 85%.

Astfel, la oțelul *E* (2,16% Si), după tratamentul termomecanic cu o deformare de 85% la 950°C, călire și revenire la 200°C timp de o oră, s-a obținut o rezistență de rupere $\sigma_r = 275 - 280$ kgf/mm², iar $\psi = 35\%$ și $\delta = 7\%$.

La oțelul *F* (2,65% Si), după o deformare de 50%, călire și revenire după același regim, rezistența de asemenea a atins 275—280 kg/mm², cu menținerea unor caracteristici de plasticitate satisfăcătoare ($\psi = 30\%$ și $\delta = 7\%$).

Valorile de mai sus reprezintă cele mai bune rezultate obținute după aplicarea TTMTS în funcție de conținutul de siliciu în oțel. Cu toate acestea, prin creșterea conținutului de siliciu în intervalul sus-menționat, indiferent de gradul de deformare, valoarea rezistenței se menține ridicată ($\sigma_r = 260 - 270$ kg/mm², $\psi = 28—35\%$ și $\delta = 5—7\%$, după o revenire la 200°C timp de o oră) în comparație cu tratamentul termic obișnuit.

După cum se vede din figura 1, prin mărirea conținutului de siliciu pînă la 2,65% proprietățile mecanice cresc. De aceea se poate recomanda un interval larg al conținutului de siliciu în oțel pentru obținerea celor mai ridicate proprietăți mecanice cu menținerea satisfăcătoare a caracteristicilor de plasticitate. Pentru grupa a II-a a oțelurilor, conținutul de

siliciu se află în limitele 2,16—2,65% (la un conținut de carbon de aproximativ 0,60%). După aplicarea (revenire la 200, 300 și 400°C) TTMTS asupra oțelurilor *D*, *E* și *F*, rezistența la rupere, limita de curgere condiționată și limita de rezistență reală cresc în medie cu 50—60 kg/mm² în comparație cu tratamentul termic obișnuit și revenirea corespunzătoare.

b. *Grupa a IV-a a oțelurilor silicioase* (*J*, *K*, *L* și *A*)

Mai sus s-a arătat influența conținutului de siliciu relativ ridicată (pînă la 2,65% Si și un conținut de carbon de 0,60%) asupra proprietăților mecanice după tratamentul termomecanic.

Prezintă interes în ce măsură influențează un conținut mai mic de siliciu asupra proprietăților mecanice și plasticității după TTMTS.

În acest scop s-a cercetat grupa a IV-a a oțelurilor (vezi tabela 1), avînd conținutul de carbon în medie de 0,50%, iar siliciul variabil în limitele 0,99—1,71%.

În figura 4 sînt prezentate rezultatele încercărilor mecanice ale epruvetelor supuse TTMTS (deformare 85% din două treceri la temperatura de 950°C și călire ulterioară în apă) și de asemenea ale epruvetelor supuse tratamentului termic obișnuit (călire și revenire).

După cum se vede din figură, prin creșterea conținutului de siliciu (deformare 85%) rezistența la rupere crește progresiv.

La un conținut de siliciu de 0,99%, rezistența este egală cu 230 kg/mm², iar prin mărirea conținutului de siliciu pînă la 1,71% ea crește pînă la 241—244 kg/mm². Crescînd în continuare conținutul de siliciu pînă la 2,20%, rezistența atinge valoarea de 253—256 kg/mm².

Rezistența epruvetelor supuse tratamentului termic obișnuit a crescut neînsemnat prin mărirea conținutului de siliciu. Dacă la 0,99% Si rezistența a fost de 216—219 kgf/mm², prin creșterea conținutului de siliciu pînă la 2,20% ea atinge cea mai mare valoare : 217—228 kgf/mm².

După TTMTS, limita de curgere condiționată ($\sigma_{0,2}$) crește progresiv prin mărirea conținutului de siliciu și atinge 224 kg/mm².

Creșterea conținutului de siliciu influențează într-o mică măsură asupra limitei de curgere a epruvetelor nesupuse tratamentului termomecanic. Dacă în intervalul conținutului de siliciu de la 0,99 la 1,34% se observă tendința de creștere a limitei de curgere în medie de la 188 kg/mm² la 197 kg/mm², prin creșterea conținutului de siliciu pînă la 1,71% limita de curgere practic se menține constantă ; crescînd mai departe conținutul de siliciu, are loc chiar o oarecare micșorare a acesteia. Astfel, în oțelul cu 2,20% Si, $\sigma_{0,2}$ se micșorează pînă la 184 kgf/mm² (fig. 4).

Limita de rezistență reală (S_k) își schimbă foarte puțin valoarea prin creșterea conținutului de siliciu în intervalul 0,99—2,20%, atît după TTMTS, cît și după călirea obișnuită. Cu toate acestea, după TTMST cu o deformare de 85%, limita de rezistență reală este mai mare cu 25 kgf/mm² în comparație cu tratamentul termic obișnuit.

Trebuie subliniat că gîtuirea specifică (ψ) are cea mai mare valoare nu la 0,99% Si, ci la un conținut de siliciu de 1,34%, ceea ce se observă după ambele procedee de tratament.

Astfel, după TTMTS cu o deformare de 85% la un conținut de 1,34% Si, gîtuirea specifică este 35—36%, iar după tratamentul termic obișnuit, 30%. Creșterea treptată a conținutului de siliciu este însoțită de căderea plasticității după ambele metode de tratament (fig. 4).

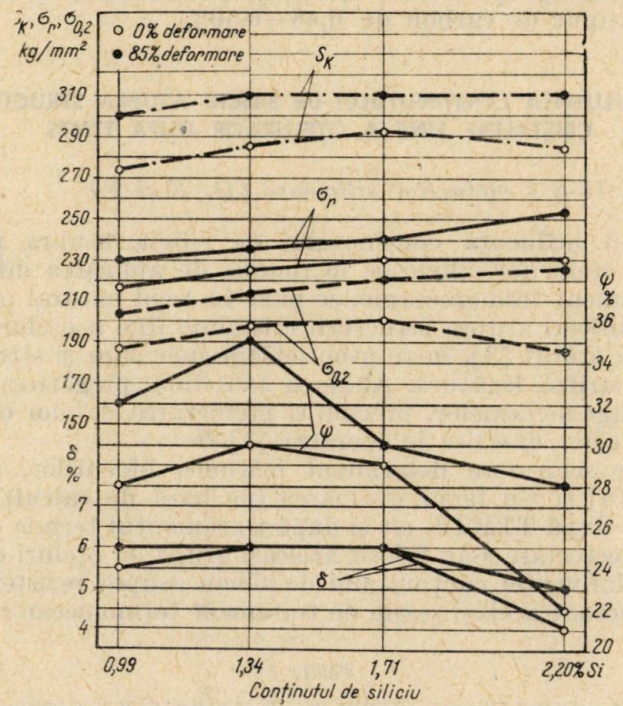


Fig. 4. — Influența conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor *J*, *K*, *L* și *A* după TTMTS:

— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră;
— deformare 85% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

După TTMTS, la un conținut de 2,20% Si, gîtuirea specifică este egală în medie cu $\psi = 28\%$, iar după tratamentul termic obișnuit și același conținut de siliciu ea se micșorează pînă la 22% și nu corespunde normelor indicate de N. A. Minkevici [9] pentru arcuri și resoarte lucrînd în condiții speciale ($\psi = 25\%$ și $\delta = 5\%$).

Alungirea specifică (δ) se modifică relativ puțin prin creșterea conținutului de siliciu pînă la 1,71% (atît la o deformare de 0%, cît și la 85%). În intervalul de la 1,71 la 2,20% Si, alungirea specifică se micșorează, și anume la epruvetele supuse TTMTS ea se micșorează de la 6 la 5%, iar la epruvetele supuse călirii obișnuite de la 6 la 4%.

Este important de subliniat că valoarea ridicată a plasticității în intervalul conținutului de siliciu de la 0,99 la 2,20% (deformare 85%) a fost obținută după revenire la o temperatură relativ joasă (200°C 1 oră).

Pe baza datelor experimentale obținute s-a stabilit conținutul optim de siliciu necesar pentru atingerea celor mai înalte caracteristici de rezistență și de plasticitate. Pentru grupa a II-a de oțeluri acest conținut se află între 2,16 și 2,65% Si, la un conținut de carbon de aproximativ 0,60%, iar pentru grupa a IV-a de oțeluri (tabela 1) de la 1,34 la 1,70% Si, la un conținut de carbon de 0,48—0,50%.

2. INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE SILICIU ASUPRA STRUCTURII CRISTALINE FINE A OȚELURILOR DUPĂ TTMTS

Grupa a II-a a oțelurilor silicioase (D, E și F)

Analizînd influența conținutului de siliciu asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor silicioase în funcție de aplicarea diferitelor regimuri de tratament termomecanic, se pune în mod natural problema cum influențează siliciul asupra structurii cristaline fine a oțelurilor studiate. După cum s-a arătat [3], între proprietățile mecanice și structura cristalină există o strînsă legătură. Alegerea metodicii, pregătirea epruvetelor, obținerea röntgenogramelor, precum și prelucrarea datelor obținute, s-au făcut analog celor descrise în lucrarea [1].

În acest scop s-au determinat mărimea blocurilor, tensiunile de gradul doi [10] și s-a făcut evaluarea (pe bază de calcul) a dislocației [11] [12] atît după TTMTS, cît și după tratamentul termic obișnuit.

Pentru cercetare s-au folosit aceleași grupe de oțeluri ca și în cazul determinării influenței conținutului de siliciu asupra rezistenței; de asemenea s-a efectuat același regim de tratament termomecanic.

Tabela 2

Rezultatele cercetării structurii cristaline fine ale oțelurilor *D*, *E* și *F* supuse TTMTS

Denumirea convențională a oțelului	Gradul de deformare (%)	Temp. de revenire (°C)	Conținutul elementelor în %			$\beta_1 \cdot 10^{-3}$ rad.	$\beta_2 \cdot 10^{-3}$ rad.	$D \cdot 10^{-6}$ cm	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^{-3}$ rad.	$\rho \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3
			C	Si	Mn					
D	50	200	0,58	1,60	0,81	14,10	32,00	3,06	3,43	3,98
E			0,62	2,16	0,85	15,70	34,20	2,44	3,26	4,93
F			0,59	2,65	0,83	16,55	35,00	2,00	3,04	5,48
D	0	200	-"-	-"-	-"-	10,60	26,40	7,50	3,72	2,24
E						11,60	27,30	4,82	3,34	2,69
F						13,75	30,50	2,96	3,12	3,78

În figura 5 (tabela 2) sînt prezentate rezultatele analizei rötgenostructurale ale oțelurilor menționate mai sus. După cum se vede din figură, mărimea domeniului coerent de dispersie (blocurilor) se micșorează prin

creșterea conținutului de siliciu. Dacă la 1,60% Si mărimea blocurilor a fost egală cu $3{,}00 \cdot 10^{-6}$ cm, la 2,16% Si ea este de $2{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm, iar prin creșterea conținutului de siliciu pînă la 2,65% mărirea blocurilor se micșorează pînă la $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ cm (deformare 50% la 950°C).

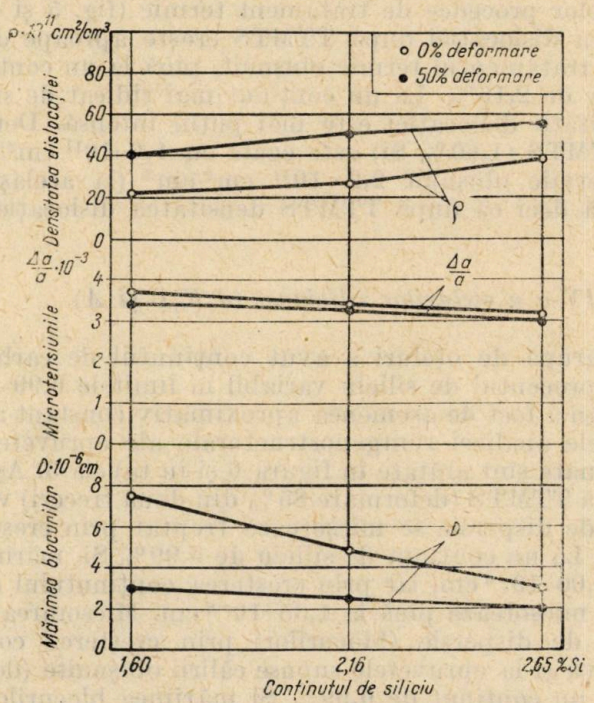


Fig. 5. — Variația mărimii blocurilor tensiunilor de gradul doi și densității dislocației oțelurilor *D*, *E* și *F* în funcție de creșterea conținutului de siliciu după TTMTS :

— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră ;
— deformare 50% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

Mărimea domeniului coerent de dispersie a epruvetelor care n-au fost supuse tratamentului termomecanic (supuse numai călirii și revenirii la aceeași temperatură) de asemenea se micșorează prin creșterea conținutului de siliciu. Astfel mărimea blocurilor se micșorează de la $7{,}50 \cdot 10^{-6}$ cm, la un conținut de 1,60% Si, pînă la $3{,}00 \cdot 10^{-6}$ cm, la un conținut de 2,65% Si.

Mărimea blocurilor după TTMTS (deformare 50%) se micșorează aproape de două ori comparativ cu tratamentul termic obișnuit, și această micșorare este îndeosebi vizibilă pînă la un conținut de 2,16% Si. La un conținut mai mare de siliciu (2,65%), micșorarea mărimii blocurilor este mai lentă.

Prin creşterea conţinutului de siliciu tensiunile de gradul doi se micşorează într-o măsură relativ mică atît după TTMTS, cît şi după tratamentul termic obişnuit (deformare 0%).

Densitatea defectelor reţelei cristaline (dislocaţiei) creşte treptat prin mărirea conţinutului de siliciu, şi această creştere se observă după aplicarea ambelor procedee de tratament termic (fig. 5 şi tabela 2).

Densitatea dislocaţiei după TTMTS creşte aproape de două ori în comparaţie cu tratamentul termic obişnuit, pînă la un conţinut de siliciu de aproximativ de 2,16%. La un conţinut mai ridicat de siliciu (2,65%), creşterea densităţii dislocaţiei este mai puţin intensă. Densitatea dislocaţiei după TTMTS (1,60% Si) este egală cu $4{,}0 \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3, iar după tratamentul termic obişnuit $2{,}2 \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3 (la acelaşi conţinut de siliciu); rezultă deci că după TTMTS densitatea dislocaţiei este aproximativ dublă.

Grupa a IV-a a oţelurilor silicioase (J,K,L şi A)

Această grupă de oţeluri a avut conţinutul de carbon, în medie, de 0,50%, iar procentul de siliciu variabil în limitele 0,99—2,2%. Conţinutul de mangan a fost de asemenea aproximativ constant : 0,80—0,83%.

Rezultatele analizei röntgenostructurale ale epruvetelor din oţelurile sus-menţionate sînt arătate în figura 6 şi în tabela 3. Aşa cum rezultă din figură, după TTMTS (deformare 85% din două treceri) valoarea domeniului coerent de dispersie se micşorează treptat prin creşterea conţinutului de siliciu. La un conţinut de siliciu de 0,99% Si, mărimea blocurilor este egală cu $3{,}00 \cdot 10^{-6}$ cm, iar prin creşterea conţinutului de siliciu pînă la 2,20% ea se micşorează pînă la $1{,}35 \cdot 10^{-6}$ cm. Micşorarea valorii domeniului coerent de dispersie (blocurilor) prin creşterea conţinutului de siliciu se observă şi la epruvetele supuse călirii obişnuite (deformare 0%). Astfel, dacă la un conţinut de 0,99% Si mărimea blocurilor a fost egală cu $9{,}80.10^{-6}$ cm, prin creşterea procentului de siliciu pînă la 2,20%, ea se micşorează pînă la $3{,}50 \cdot 10^{-6}$ cm. În limitele conţinutului de siliciu de la 0,99 la 2,20%, valoarea domeniului coerent de dispersie după TTMTS (85% deformare) se micşorează, comparativ cu tratamentul termic obişnuit, aproape de trei ori.

După cum rezultă, tratamentul termomecanic conduce la o considerabilă mărunţire a blocurilor, şi această influenţă este mult mai vizibilă la oţelurile cu un conţinut mare de siliciu.

Prin mărirea conţinutului de siliciu în intervalul menţionat, tensiunile de gradul doi (microtensiunile) cresc într-o măsură relativ mică. Cu toate acestea, după TTMTS microtensiunile sînt de 2—2,5 ori mai mici în comparaţie cu tratamentul termic obişnuit, şi această disproporţie se menţine la toate oţelurile, indiferent de conţinutul de siliciu. Aceasta concordă cu concluziile lucrării [13], în care se arată că la mărimi mici ale blocurilor în materialele (ecruisate) durcisate corespund valori mici şi microtensiunilor, şi de asemenea cu lucrarea [14], în care se menţionează că microtensiunile nu joacă un rol determinant în metalele supuse durcisării.

Astfel, după tratamentul termomecanic, valoarea tensiunilor în oțelul cu 2,20% Si a fost de $0,975 \cdot 10^{-3}$ rad, iar după tratamentul termic obișnuit $2,64 \cdot 10^{-3}$ rad.

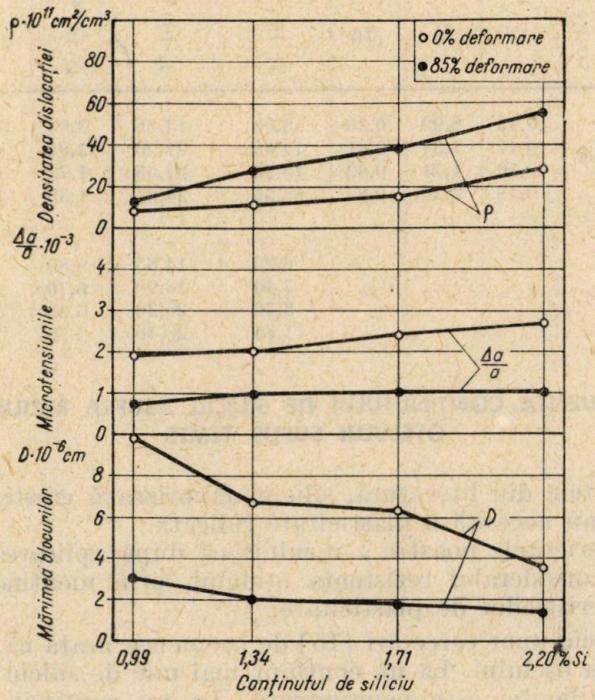


Fig. 6. — Variația mărimii blocurilor, tensiunilor de gradul doi și densității dislocației oțelurilor *J*, *K*, *L* și *A* în funcție de creșterea conținutului de siliciu după TTMTS:

– deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră;
– deformare 85% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

Variația densității defectelor rețelei cristaline ale epruvetelor de oțel supuse TTMTS a arătat (fig. 6 și tabela 3) că prin creșterea conținutului de siliciu densitatea dislocației crește în mod simțitor.

Densitatea dislocației după TTMTS în comparație cu tratamentul termic obișnuit este mai mare de două ori la oricare conținut de siliciu în oțel în limitele studiate. A rezultat că la 2,20% Si densitatea defectelor rețelei cristaline este excesiv de mare și anume $5,5 \cdot 10^{11}$ cm²/cm³ față de $2,8 \cdot 10^{11}$ cm²/cm³ densitatea oțelului călit obișnuit și revenit la aceeași temperatură.

Tabela 3

Rezultatele cercetării structurii cristaline fine ale oţelurilor *J*, *K*, *L* şi *A* supuse TTMTS

Denumirea convenţională a oţelului	Gradul de deformare (%)	Temp. de revenire (°C)	Conţinutul elementelor în %			$\beta_1 \cdot 10^{-3}$ rad.	$\beta_2 \cdot 10^{-3}$ rad.	$D \cdot 10^{-6}$ cm	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^{-3}$ rad.	$\rho \cdot 10^{11}$ cm²/cm³
			C	Si	Mn					
J	85	200	0,49	0,99	0,80	8,06	14,85	3,03	0,760	1,30
K			0,47	1,34	0,81	11,60	21,20	2,04	0,935	2,70
L			0,50	1,71	0,82	13,75	24,65	1,72	0,960	3,78
A			0,48	2,20	0,87	16,55	28,65	1,35	0,975	5,48
J	0	200	-"-	-"-	-"-	6,20	14,85	9,80	1,90	0,77
K						7,40	16,90	6,70	1,96	1,10
L						8,70	20,30	6,28	2,42	1,51
A						11,85	26,40	3,50	2,64	2,81

3. INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE SILICIU ASUPRA REZILIENŢEI OŢELULUI SUPUS TTMTS

După datele din literatură, siliciul favorizează creşterea rezistenţei oţelului, care nu necesită o plasticitate ridicată.

Din experienţele noastre a rezultat că după aplicarea TTMTS siliciul măreşte considerabil rezistenţa oţelului, prin menţinerea satisfăcătoare a caracteristicilor de plasticitate.

Rezultatele unor cercetări [15] de asemenea arată că siliciul micşorează rezilienţa oţelului. La un conţinut mai mic de siliciu pînă la 2,5%, micşorarea rezilienţei este neînsemnată. La un conţinut mai mare de siliciu se micşorează brusc alungirea (δ) şi gîtuirea specifică (ψ).

În lucrarea [16] s-a studiat variaţia rezilienţei şi durităţii oţelului cu crom în funcţie de conţinutul de siliciu şi de temperatura de revenire după călire. S-a stabilit că siliciul în domeniul revenirilor joase măreşte în acelaşi timp atît rezilienţa cît şi duritatea oţelului. În domeniul revenirilor înalte, siliciul coboară rezilienţa cu atît mai mult, cu cît este mai mare concentraţia lui în oţel.

Datele menţionate arată atît influenţa pozitivă, cît şi negativă a siliciului asupra rezilienţei (rezultatele acestor lucrări se referă la tratamentul termic obişnuit).

De aceea s-au efectuat experienţe pentru determinare rezilienţei oţelului în funcţie de creşterea conţinutului de siliciu atît după TTMTS, cît şi după tratamentul termic obişnuit.

Rezultatele încercărilor la rezilienţă ale epruvetelor din oţel (avînd dimensiunile 2 × 10 × 60 mm) sînt arătate la figura 7.

Din figură se vede că prin creşterea conţinutului de siliciu de la 1,34 la 2,20% rezilienţa se micşorează treptat atît după TTMTS (defor-

mare 70%), cît și după tratamentul termic obișnuit. În limitele conținutului de siliciu de la 0,99 la 1,34% există tendința de creștere a rezilienței după ambele procedee de tratament.

Energia cheltuită la ruperea epruvetelor după tratamentul termomecanic la 1,34% Si este egală cu 3,2—3,5 kgm, iar prin creșterea conți-

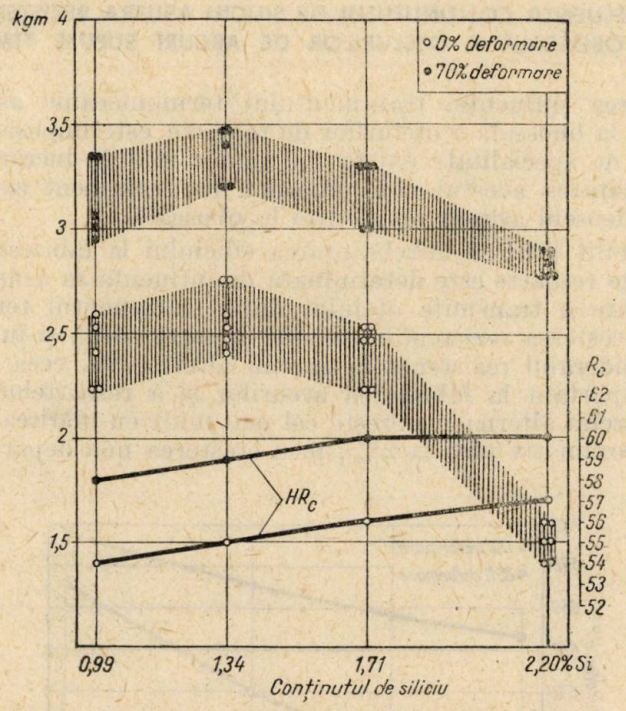


Fig. 7. — Influența conținutului de siliciu asupra rezilienței oțelurilor *J*, *K*, *L* și *A* după TTMTS :
— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră ;
— deformare 70% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

nutului de siliciu pînă la 1,71% ea scade pînă la 3,0—3,3 kgm ; mai departe, la un conținut de siliciu de 2,20%, ea se micșorează în medie la 2,8 kgm. După TTMTS, curba rezilienței coboară mai uniform comparativ cu cea a epruvetelor nedeformate.

După tratamentul termic obișnuit (deformare 0%) la 1,34% Si, valoarea energiei cheltuite necesare pentru ruperea epruvetelor a fost egală cu 2,4—2,8 kgm. În afară de aceasta, în limitele continutului de siliciu de la 1,71 la 2,20%, reziliența epruvetelor nedeformate cade mult mai intensiv (pînă la 1,50 kgm la 2,20% Si).

Din figura 7 rezultă că, indiferent de concentrația siliciului în oțel, energia cheltuită la ruperea epruvetelor este mai mare după TTMTS de aproximativ 1,0—1,5 ori.

Duritatea epruvetelor supuse TTMTS creşte în medie cu 3—4 unităţi HR_c faţă de duritatea epruvetelor supuse numai călirii obişnuite. Creşterea durităţii se menţine constantă la toate epruvetele, indiferent de variaţia conţinutului în siliciu.

4. INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE SILICIU ASUPRA REZISTENŢEI LA OBOSEALĂ A OŢELURILOR DE ARCURI SUPUSE TTMTS

Cercetarea influenţei tratamentului termomecanic asupra limitei de rezistenţă la oboseală a oţelurilor de resoarte este impusă de faptul că în literatura de specialitate există un număr mic de lucrări în care s-a studiat eficacitatea acestui nou procedeu de tratament asupra acestor oţeluri, şi îndeosebi asupra rezistenţei la oboseală.

S-a stabilit [19] că întrebuinţarea siliciului la fabricarea oţelurilor de arcuri şi de resoarte este determinată de influenţa sa asupra durcisării feritei, pe care o transmite oţelului după tratamentul termic. Siliciul favorizează creşterea rezistenţei oţelului în stare călită şi în acelaşi timp măreşte considerabil rezistenţa la sarcini alternative, ceea ce constituie un factor important la fabricarea arcurilor şi a resoartelor. Rezistenţa oţelului la sarcini alternative creşte cel mai mult cu mărirea conţinutului de siliciu aproximativ pînă la 2%; prin creşterea mai departe a conţinu-

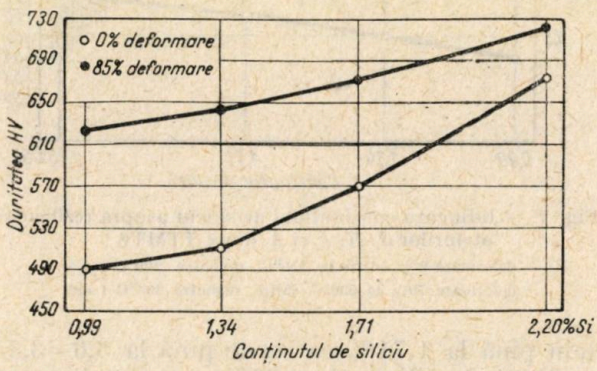


Fig. 8. — Schimbarea durităţii oţelurilor *J*, *K*, *L* şi *A* în funcţie de conţinutul de siliciu după TTMTS:
— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră;
— deformare 85% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

tului de siliciu, rezistenţa la oboseală creşte însă într-o măsură considerabil mai mică [19].

În lucrarea noastră s-a arătat că după aplicarea tratamentului termomecanic cu o deformare de 85% la 950°C, călire şi revenire la 300°C timp de o oră, limita de rezistenţă la oboseală a oţelului *D* (1,60% Si) atinge 71 kg/mm², la o duritate de 58 HR_c, iar a oţelului *E* (2,16% sili-

ciu) 72,5 kg/mm² la o duritate de 60 HR_c. Trebuie subliniat că după un asemenea regim de tratament termomecanic limita de rezistență a oțelurilor de mai sus a fost egală cu 255—260 kg/mm².

După cum se vede, prin aplicarea tratamentului termomecanic la temperaturi superioare, chiar la valori ridicate ale rezistenței la rupere și ale durității, se poate obține o considerabilă rezistență la oboseală.

După tratamentul termic obișnuit și revenire la aceeași temperatură, limita de rezistență la oboseală a oțelului *D* a fost egală cu 41 kg/mm² la o duritate de 53 HR_c, iar a oțelului *E* 43,50 kg/mm² la o duritate de 55 HR_c.

Rezultă deci că tratamentul termomecanic al oțelurilor silicioase, în afară de faptul că favorizează creșterea celorlalte proprietăți mecanice, conduce la o considerabilă creștere a limitei de rezistență la oboseală, care crește în medie cu 30 kg/mm² în comparație cu tratamentul termic obișnuit [17].

5. INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE SILICIU ASUPRA SCHIMBĂRII DURITĂȚII OȚELULUI DUPĂ TTMTS

În figura 8 este arătată schimbarea durității oțelului în funcție de conținutul de siliciu atît după tratamentul termomecanic (deformare 85%), cît și după tratamentul termic obișnuit (deformare 0%). Așa cum rezultă din figură, prin creșterea conținutului de siliciu de la 0,99 la 2,20% duritatea crește în mod progresiv după ambele procedee de tratament.

Cea mai mică duritate s-a obținut de la oțelul *J* (0,99% Si), iar cea mai mare la oțelul *A* (2,20% Si); temperatura de revenire a fost aceeași pentru toate oțelurile (200°C).

Comparînd duritatea oțelurilor după TTMTS și după tratamentul termic obișnuit, se observă că tratamentul termomecanic conduce la o considerabilă creștere a durității; astfel, în intervalul conținutului de siliciu de la 0,99 la 2,20%, ea este mai mare cu 50—130 HV.

Variația durității oțelului în limitele conținutului de siliciu de la 1,60 la 2,65% este asemănătoare, adică prin mărirea conținutului de siliciu duritatea crește atît după TTMTS, cît și după tratamentul termic obișnuit. După tratamentul termomecanic duritatea este mai mare în comparație cu a epruvetelor care n-au fost supuse deformării (fig. 9).

Creșterea durității oțelului după tratamentul termomecanic este condiționată, după cît se pare, de dispersia structurii martensitice, observată în lucrarea [18] și de asemenea în lucrarea noastră [1].

6. INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE SILICIU ASUPRA SCHIMBĂRII CANTITĂȚII DE AUSTENITĂ REZIDUALĂ A OȚELULUI DUPĂ APLICAREA TTMTS

În figura 10 sînt prezentate rezultatele determinării cantității de austenită reziduală a grupei de oțeluri *J*, *K*, *L*, *A* în funcție de creșterea conținutului de siliciu după tratamentul termomecanic cu o deformare de 70% la 950°C, călire în apă și revenire la 250°C 1 oră.

Grupa epruvetelor de control (deformare 0%) au fost călite de asemenea la temperatura de 950°C în apă și revenire la 250°C 1 oră.

După cum se vede, prin mărirea conținutului de siliciu de la 0,99 la 1,71% cantitatea de austenită reziduală crește neînsemnat după ambele

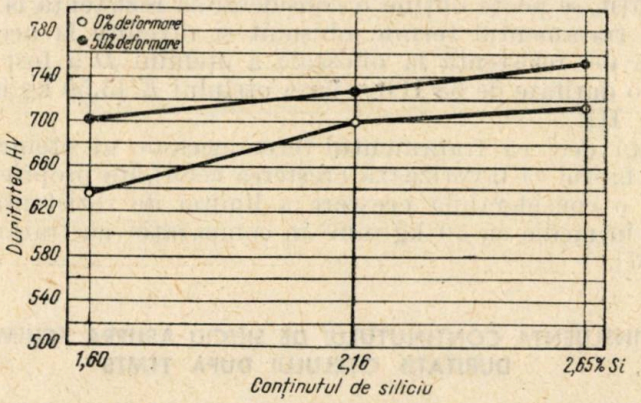


Fig. 9. — Schimbarea durității oțelurilor *D*, *E* și *F* în funcție de conținutul de siliciu după TTMTS
— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră;
— deformare 50% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

procedee de tratament. Mărind în continuare conținutul de siliciu de la 1,71 la 2,20% se observă o creștere mai intensivă a cantității de austenită reziduală. Cu toate acestea, după TTMTS cu o deformare cu 70%, ea este mai mică la oricare conținut de siliciu în oțel în limitele arătate mai sus.

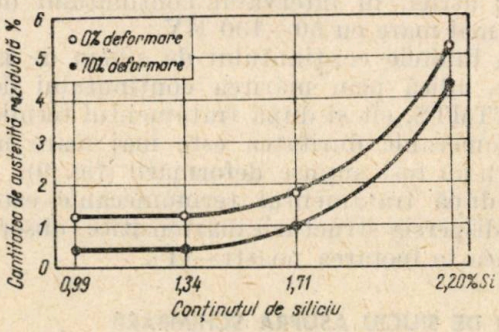


Fig. 10. — Schimbarea cantității de austenită reziduală a oțelurilor *J*, *K*, *L* și *A* în funcție de conținutul de siliciu după TTMTS:
— deformare 0%, călire la 950°C, revenire 200°C 1 oră;
— deformare 70% la 950°C, călire, revenire 200°C 1 oră.

Austenita reziduală în oțelul care a fost supus tratamentului termomecanic este ecruisată și influențează într-o măsură mai mică la scăderea rezistenței decît în oțelul călit și revenit în mod obișnuit. De aceea, în afară de alți factori menționați mai sus, la atingerea unor rezistențe înalte ale oțelurilor silicioase influențează într-o măsură oarecare și micșorarea cantității de austenită reziduală ce se observă după TTMTS.

CONCLUZII

1. Creșterea conținutului de siliciu în oțel provoacă o creștere considerabilă a rezistenței la rupere.

După TTMTS (deformare 50%) rezistența la rupere a oțelului cu un conținut de 2,65% Si atinge $\sigma_r = 275 - 280$ kg/mm², prin menținerea unei plasticități satisfăcătoare ($\psi = 30\%$ și $\delta = 7\%$).

2. După TTMTS (revenire la 200, 300 și 400°C) al oțelurilor *D*, *E*, *F* rezistența la rupere (σ_r), limita de curgere condiționată ($\sigma_{0,2}$) și limita de rezistență reală (S_k) cresc în medie cu 50 — 60 kg/mm² în comparație cu tratamentul termic obișnuit.

3. Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că siliciul în limitele 2,16 — 2,65% la un conținut de carbon de aproximativ 0,60% permite să se atingă cele mai înalte caracteristici de rezistență, prin menținerea unei plasticități satisfăcătoare.

Pentru grupa a IV-a de oțeluri, conținutul optim de siliciu se află în limitele 1,34 — 1,70%, la un conținut de carbon de 0,48 — 0,52%.

4. Prin creșterea conținutului de siliciu în oțel se obține o considerabilă micșorare a valorii domeniului coerent de dispersie (blocurilor), și o creștere a densității defectelor rețelei cristaline (dislocației), și aceasta îndeosebi la oțelurile cu un conținut mare de siliciu.

5. După aplicarea TTMTS mărimea blocurilor se micșorează aproximativ de trei ori, iar densitatea dislocației crește de două ori în comparație cu tratamentul termic obișnuit.

6. Mărirea conținutului de siliciu în oțel coboară rezilienta acestuia atît după TTMTS cît și după tratamentul termic obișnuit.

7. Indiferent de conținutul de siliciu în oțel (în limitele menționate mai sus), rezilienta oțelului este mai mare la epruvetele supuse TTMTS aproximativ de 1 — 1,5 ori în comparație cu epruvetele supuse tratamentului termic obișnuit.

8. TTMTS al oțelurilor silicioase de arcuri mărește considerabil limita de rezistență la oboseală, ea crescînd în medie cu 30 kg/mm² față de călirea obișnuită.

9. Noul procedeu de tratament favorizează creșterea durității oțelului cu 3 — 4 unități HR_c în comparație cu duritatea epruvetelor care n-au fost supuse deformării.

10. Cercetînd influența concentrației de siliciu în oțel a rezultat că, mărind conținutul acestui element, cantitatea de austenită reziduală crește.

După TTMTS, cantitatea de austenită reziduală este mai mică, indiferent de conținutul de siliciu în oțel.

Primită la redacție la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. Sassu Nicolae, *Influența tratamentului termomecanic la temperaturi superioare asupra proprietăților mecanice, microstructurii și structurii cristaline fine ale oțelurilor silicioase.* St. cerc. metalurg. *2* (1964).
2. Л.И. Миркин, Физика металлов и металловедение. АН СССР, **II**, *3*, (1961).
3. М.Л. Бернштейн, Е.Л. Демина, К.Е. Сазонова, Металловедение и термическая обработка металлов, *I* (1962).
4. А.П. Гуляев, В.П. Емелина, Стал, *2* (1947).
5. М.М. Штейнберг, Стал, *12* (1947).
6. М.М. Штейнберг, Стал, *9* (1948).
7. — Стал, 3 (1952).
8. В.М. Доронин, Стал, *4* (1952).
9. Н.А. Минкевич, *Свойства, тепловая обработка и назначение стали и чугуна.* **III**, Машметиздат, 1933.
10. Г.В. Курдюмов, Л.И. Лизакс, Журнал технической физики, *17*, 993 (1947).
11. G. K. Willamson, Smallman R. Phil Mag., *1*, 34 (1956).
12. Л.И. Миркин, Я.С. Уманский, Физика металлов и Металловедение, *9*, 897 (1960).
13. Л.И. Миркин, Я.С. Уманский, НДВШ, Металлургия, *1*, 179 (1959).
14. В.М. Кардонский, Г.В.Курдюмов, М.Д. Перкас, Физика металлов и металловедение, *7*, 752 (1959).
15. Г.А. Кащченко, *Основы металловедения.* Металлургиздат, 1949.
16. С.Г. Кишкин, Известия АН СССР ОНТ, *5* (1943).
17. Nicolae Sassu, *Influența conținutului de siliciu asupra rezistenței la oboseală a oțelurilor silicioase pentru arcuri și resoarte supuse tratamentului termomecanic.* Metalurgia (1965).
18. Е.В. Астаева, М.Л. Бернштейн, И.Н. Кидин, И.Н. Каток, А.М Каток, Е.Д. Тыпина, Металловедение и термическая обработка металлов, *8* (1961).
19. С.С. Грейнер, Д.С. Марш, Б. Стаутон, *Сплавы железа с кремнием.* 1936.

DILATAREA TERMICĂ A BORULUI ŞI EFECTUL VOLUMETRIC LA TOPIREA ACESTUIA

DE

F. N. TAVADZE, I. A. BAIRAMAŞVILI,
G. V. ŢAGAREIŞVILI şi D. V. HANTADZE

Institutul de metalurgie, U.R.S.S., Tbilisi

Borul din cauza structurii de tip covalent, adesea este încadrat în grupa „semimetalelor" (Si, Ge, Bi, Sb, Ga) [1]. În acest caz se presupune că pentru acestea din urmă, spre deosebire de metale, sînt caracteristice entropii mai ridicate de topire $\left(\Delta G \geqslant 5 \frac{\text{cal.}}{\text{grad. mol}}\right)$, efecte volumetrice negative de topire $\left(\Delta V = \frac{V_l - V_s}{V_s}\right)$, mărimi mici ale constantei lui Gruneisen $\left(\frac{V_s - V_0}{V_0} \sim 0{,}02\right)$ şi valori mari ale raporturilor $\frac{C_p}{3\,\alpha\,T_{top}}$ [2].

Nu este posibil să se calculeze mărimile acestor caracteristici pentru bor din cauza lipsei valorilor volumelor specifice ale borului solid V_s şi ale borului lichid V_l în punctul de topire.

În acelaşi timp, valoarea mică a entropiei de topire a borului caracteristică pentru starea metalică $\left(\Delta G = 2{,}3 \frac{\text{cal}}{\text{grad. mol}}\right)$ [3] şi coeficientul relativ mare de dilatare ($\alpha = 8{,}3.10^{-6}$ în intervalul 20 — 720°C [4] după cum se pare, arată că caracteristicile menţionate mai sus nu sînt asemănătoare cu cele specifice pentru „semimetale".

În lucrarea de faţă au fost determinate dilatarea borului la încălzire pînă la temperatura de topire şi modificarea volumului la topirea lui.

A fost analizat borul cristalin, purificat într-o instalaţie de topire zonală fără creuzet [5], cu un conţinut de impurităţi metalice $< 0{,}002\%$, oxigen $< 0{,}01\%$ şi hidrogen $< 0{,}001\%$.

St. cerc. metalurg. tom. 10, nr. 1, p. 49—52, Bucureşti, 1965

Densitatea borului lichid a fost determinată la aceeaşi instalaţie [5], care a fost modificată numai în partea focalizării fasciculului electronic.

În figura 1 este arătată schema de principiu a instalaţiei de încălzire. Fasciculul electronic, emis de un catod în formă de buclă focalizat de un ecran prin deplasările corespunzătoare ale catodului, bombardează proba de bor.

Simetria picăturii lichide de bor s-a obţinut prin realizarea ei pe perimetrul circular al suportului, al cărui diametru este mai mic decît diametrul maxim scontat al picăturii [6]. Suporţii au fost confecţionaţi din aliaj de nitrură de bor cu grafit. Probele de bor, de la 0,3 pînă la 1 g, au fost topite în vid de $5-10^{-5}$ mm col. Hg, la o tensiune de 4,5 kW între catod şi anod (probă). Curentul de emisie s-a modificat prin reglarea încălzirii filamentului catodului între 100 — 200 mA în funcţie de greutatea cantităţii probei topită. Densitatea borului topit a fost calculată prin împărţirea greutăţii picăturii (determinată după experienţă) la volumul calculat după imaginea fotografică. Temperatura a fost măsurată cu un pirometru optic OPPIR-17. Din lipsa datelor referitoare la capacitatea de radiaţie a borului lichid, determinarea temperaturii reale s-a dovedit a fi imposibilă; a fost apreciat doar gradul de supraîncălzire, care a depăşit cu aproximativ 50°C punctul de topire. În condiţiile unei asemenea supraîncălziri, densitatea borului topit a fost 2,08 $\pm$ 0,03 g/cm^3, sau volumul specific V_l = = 0,480, $\pm$ 0,006 cm^3/g.

Dilatarea liniară s-a măsurat cu un dilatometru cu vid cu traductor capacitiv [7]/pînă la 1000°C/, prin citirea optică a alungirilor probei cu ajutorul comparatorului IZA-2 în condiţiile de încălzire a borului într-un cuptor cu element de încălzire din molibden, care permitea să se facă măsurătorile pînă la 1 900°C.

Datorită distanţei mari între proba de bor şi vizorul cuptorului, microscopul standard cu vizor al comparatorului a fost înlocuit printr-un microscop cu focar lung, care se compune dintr-un obiectiv (F = 13,5 cm) şi un micrometru ocular tip AM-9-2, cu mărirea totală de 15. Microscopul se fixează orizontal pe masa mobilă a comparatorului, sub un unghi drept în raport cu axa optică a microscopului de citire. Fixarea rigidă a tuturor elementelor aparaturii asigură determinarea dimensiunilor liniare cu o precizie de $\pm$ 0,001 mm. Rezultatele măsurătorilor sînt arătate în tabela 1.

Alungirea epruvetei de la temperatura camerei pînă la temperatura de topire a fost determinată prin încălzirea borului cu un fascicul de elec-

Tabela 1

T°C	20	100	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900
Creşterea unităţii de lungime $\Delta l \cdot 10^2$	0	0,02	0,11	0,25	0,44	0,63	0,88	1,13	1,42	1,72	2,02

troni (fig. 1). În acest caz, picătura s-a răcit încet, în condițiile unei solidificări dirijate (evacuarea căldurii prin suport). Diametrul maxim al picăturii (l_s) s-a citit imediat după deplasarea frontului de cristalizare prin secțiunea diametrală a picăturii, în condițiile de depărtare minimă a acesteia de frontul de cristalizare, precum și la temperatura camerei (l_0).

Rezultatele pot fi ușor reproduse și arată mărimea alungirii $\Delta l = \frac{l_s - l_0}{l_0} = 0{,}22 \pm 0{,}001$.

În legătură cu starea policristalină a probelor analizate, dilatarea se consideră izotropă, ceea ce permite determinarea volumului specific al borului solid în punctul de topire V_s pe baza relației $V_s = \frac{V_0}{1 - 3\,\Delta l}$ a cărei mărime, ținînd seama că valoarea volumului specific la temperatura camerei $V_0 = 0{,}429$ cm³/g, [4] s-a obținut egală cu $V_s = 0{,}459 \pm 0{,}002$ cm³/g, iar dilatarea volumică pînă la temperatura de topire $\frac{V_s - V_0}{V_0} \cdot 100 = 7 \pm 0{,}0\%$.

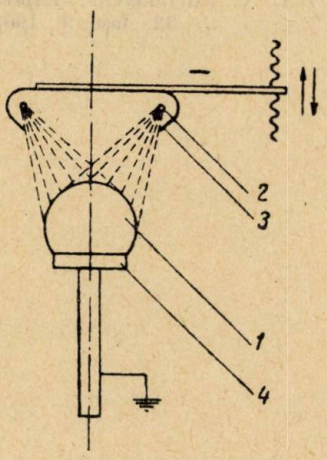


Fig. 1. — Schema de încălzire.
1 — proba ; *2* — catod ;
3 — ecran ; *4* — suport.

Considerînd formele picăturii solidificate în punctul de topire și la temperatura camerei ca fiind geometric asemănătoare, valoarea V_s s-a calculat de asemenea pe baza relației $\frac{V_s}{V_0} = \frac{F_s}{F_0}$ unde F_s și F_0 sînt ariile secțiunilor diametrale ale picăturilor care au fost determinate prin planimetrarea imaginii fotografice a picăturii, luate imediat după solidificare (F_s) și la temperatura camerei (F_0).

Mărimea $V_s = 0{,}455$ cm³/g care se obține în acest caz concordă satisfăcător cu valoarea ei aflată în condițiille citirii optice a alungirii probei.

Confruntarea mărimilor V_s și V_0 arată că borul se topește cu o creștere a volumului egală cu $\Delta V = 4{,}5 \pm 1\%$.

Așadar spre deosebire de „semimetale" care se caracterizează printr-o valoare mică a constantei lui Gruneisen (~0,02) și prin micșorarea volumului la topire, borul se topește cu creștere de volum, proprietate caracteristică stării metalice.

Creșterea volumului pînă la temperatura de topire (~0,07) de asemenea corespunde valorii constantei lui Gruneisen pentru metale tipice (0,06 — 0,08).

BIBLIOGRAFIE

1. V. Klem, G. Spitzer, V. Lingenberg, G. Junker, *Germaniul*, Moscova, Editura pentru literatură străină, 1955 p. 155.
2. O. Kubaschewski, *Transactions of the Faraday Society*, vol. XLC, 1949, p. 10.
3. K. K. Keley, *Bureau of Mines*, Bulletin 584, Washington, 1960, p. 28.

4. . * . *Reactoarele nucleare, Materialele Comisiei pentru energia atomică a S.U.A.*, vol. III, Moscova, *Editura pentru literatură străină*, 1956, p. 385.
5. G. V. Ţagareişvili, *Experienţa înaintată tehnică-ştiinţifică şi industrială*, GOSINTI, fasc. 7, 1962.
6. I. L. Ivaşcenco, V. N. Eremenko, Culegerea : *Fenomene de suprafaţă la topire şi în procesele metalurgiei pulberilor*, Kiev, Editura Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Ucrainene, 1963, p. 418.
7. G. V. Ţagareişvili, *Experienţa înaintată tehnică-ştiinţifică şi industrială*, ŢITEIN, tema 32, fasc. 9, 1961.

CU PRIVIRE LA DEZARSENIEREA PIRITELOR

DE

EUGEN PINCOVSCHI și ION MAXIM

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej", București

Institutul de fizică atomică

În prezenta lucrare se studiază chimismul proceselor care au loc în condițiile prăjirii piritelor arsenifere. Datele obținute contribuie la lămurirea modului de comportare a compușilor cu arsen care apar în faza solidă și gazoasă în decursul procesului de prăjire. Se precizează totodată condițiile care favorizează reținerea, respectiv eliminarea arsenului din cenușile de pirită.

Cenușile rezultate în procesul prăjirii piritelor pot fi utilizate ca materie primă în siderurgie, datorită conținutului ridicat de fier. Prezența în cenușă, peste o anumită limită,[1]) a cuprului, zincului, plumbului și în special a arsenului o face însă inutilizabilă din punct de vedere siderurgic [1], [2].

Arsenul se găsește în pirite sub formă de sulfoarseniuri, arseniuri și sulfuri, cum ar fi mispichelul (FeAsS), lölingita ($FeAs_2$), auripigmentul (As_2S_3) și realgarul (As_2S_2). Dacă procesul prăjirii piritelor are loc în exces de aer, atunci compușii cu arsen se oxidează la trioxid de arsen, care, fiind volatil, trece în fază gazoasă. În absență sau insuficiență de aer, o parte din compușii cu arsen, ca As_2S_3, As_2S_2, pot trece în fază gazoasă prin volatilizare, iar alții ca FeAsS, suferă un proces de disociere, urmat de volatilizarea componenților volatili rezultați [3], [11].

În anumite condiții, compușii cu arsen pot forma combinații nevolatile, ca arsenitul și arseniatul de fier [3]. În acest caz, arsenul rămîne în cenușă.

Procesul prăjirii piritelor trebuie astfel condus, încît să asigure eliminarea arsenului sub formă de compuși volatili. Un astfel de regim poate fi realizat în condițiile prăjirii piritelor în cuptoare polietajate [4]. Totuși, perspectivele acestui procedeu de dezarseniere sînt limitate, datorită productivității relativ scăzute a cuptoarelor polietajate [2]).

[1]) Aproximativ 0,2% pentru cupru, zinc, plumb și 0,05% pentru arsen [1].

[2]) Productivitatea cuptoarelor polietajate variază între 0,2 și 0,3 t pirită/m² 24 h. În cazul prăjirii în strat fluidizat, productivitatea crește la 20—30 t pirită/m² 24 h.

Publicat în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie", 1965, nr. 1

St. cerc. metalurg. tom. 10, nr. 1, p. 53—66, București, 1965

Prăjirea în strat fluidizat, deși asigură o productivitate ridicată, nu corespunde sub aspectul dezarsenierii cenușilor, întrucît favorizează formarea arseniților și arseniaților de fier nevolatili [2], [9], [13] [17]. De aceea pentru dezarsenierea cenușilor care rezultă în procesul prăjirii piritelor în strat fluidizat s-au propus diferite variante, care pot fi grupate astfel :

a) Prăjirea în două trepte [3], [5] [6]. În prima treaptă are loc prăjirea parțială a piritei (între 500 și 700°C) într-o atmosferă cu insuficiență de aer, fapt care favorizează volatilizarea arsenului și oxidarea fierului din cenușă numai pînă la Fe_3O_4. În treapta a doua prăjirea continuă în exces de aer la temperatura de 700 — 850°C.

b) Prăjirea într-o singură treaptă [7], [8]. În literatură sînt menționate două variante de dezarseniere într-o singură treaptă. Astfel, Görling și Appler [7] propun prăjirea cu insuficiență de aer, astfel încît cenușa să fie formată în majoritate din Fe_3O_4, în prezența căruia formarea arseniatului, după autorii menționați, nu este posibilă. Schytil și Krollman [8] recomandă alimentarea discontinuă, în trepte, a reactorului în strat fluidizat. După afirmația autorilor, un astfel de procedeu asigură o dezarseniere avansată a cenușilor de pirită.

c) Prăjirea într-o singură treaptă fără dezarseniere. În acest caz dezarsenierea cenușilor se face după evacuarea acestora din reactor [9].

Studiile care au stat la baza elaborării acestor procedee au urmărit stabilirea condițiilor practice care să asigure o eliminare cît mai completă a arsenului din cenușă. În ceea ce privește chimismul proceselor care determină reținerea arsenului sub formă de compuși nevolatili, acesta este mai puțin studiat [3].

Prezenta lucrare își propune să studieze comportarea în procesul oxidării a compușilor cu arsen care intră în compoziția piritelor arsenifere. Pe baza datelor obținute se precizează condițiile care favorizează reținerea, respectiv eliminarea arsenului din faza solidă.

Modul de lucru. Evoluția transformărilor suferite de compușii de arsen în procesul prăjirii a fost urmărită prin termovolumetrie, termogravimetrie și analiză termică diferențială. Determinările termovolumetrice au fost efectuate cu un dispozitiv construit special în acest scop, denumit conductograf [10]. Acesta permite și analiza termică diferențială, înregistrînd simultan curba termovolumetrică (TV) și curba termodiferențială (DTA).

Paralel, cu ajutorul unui alt dispozitiv, denumit derivatograf [3]), au fost înregistrate simultan curba termogravimetrică (TG) și curba termodiferențială (DTA). Totodată derivatograful permite înregistrarea curbei vitezei de reacție (DTG), în cazul în care cel puțin unul din produșii de reacție trece în fază gazoasă.

Condițiile de lucru în cele două dispozitive au fost identice Aceasta a făcut posibilă suprapunerea celor două înregistrări obținîndu-se diagrama generală a procesului, conținînd curbele T, TV, TG, DTA și DTG.

[3]) S-a lucrat cu derivatograful tip F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Pentru determinări au fost folosite probe mineralogic pure de auripigment (As_2S_3) realgar (As_2S_2), mispichel (FeAsS) și pirită (FeS_2), precum și probe chimic pure de trioxid de arsen (As_2O_3), pentoxid de arsen (As_2O_5) și oxid feric (Fe_2O_3).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Volatilizarea compușilor cu arsen. În procesul prăjirii piritelor, compușii cu arsen se oxidează la trioxid de arsen (As_4O_6)[4]) care, datorită temperaturii de sublimare scăzute, trece în faza gazoasă.

Modul în care decurge oxidarea și volatilizarea compușilor de arsen este pus în evidență cu ajutorul termogramelor 1 — 4.

În figura 1 poate fi urmărită oxidarea auripigmentului în aer. Scăderea greutății probei (curba TG), însoțită de un efect exoterm (curba DTA), are loc concomitent cu degajarea bioxidului de sulf (curba TV). Procesul atinge viteza maximă la aproximativ 380°C (curba DTG).

Degajarea bioxidului de sulf, însoțită de un efect exoterm, indică oxidarea auripigmentului, conform reacției :

$$As_2S_3 + 9/2\ O_2 \rightarrow 1/2\ As_4O_6 + 3\ SO_2. \qquad (1)$$

Concomitent cu oxidarea auripigmentului are loc un proces intens de volatilizare a trioxidului format. Acest lucru este pus în evidență de curba TG, care arată că practic întreaga cantitate din proba inițială trece în faza gazoasă [5]).

Acest fapt este confirmat de altfel și de termograma trioxidului de arsen (fig. 2). Se vede că volatilizarea trioxidului de arsen începe la aproximativ 200°C (curba TG), atingînd viteza maximă la 255°C (curba DTG). Procesul este endoterm (curba DTA).

Oxidarea realgarului în aer (fig. 3) începe la aproximativ 320°C. Concomitent cu degajarea bioxidului de sulf (curba TV), are loc scăderea greutății probei (curba TG), însoțită de un efect exoterm (curba DTA). Procesul trece prin viteza maximă la temperatura de 400°C (curba DTG).

Oxidarea are loc conform reacției :

$$As_2S_2 + 7/2\ O_2 \rightarrow 1/2\ As_4O_6 + 2\ SO_2. \qquad (2)$$

Ca și în cazul auripigmentului, concomitent cu oxidarea are loc procesul de volatilizare a trioxidului de arsen format, fapt pus în evidență de curba TG.

Termograma oxidării mispichelului în aer este reprezentată în figura 4. Procesul începe brusc la aproximativ 520°C, trecînd prin viteza maximă la 600°C (curba DTG). Pierderea în greutate a probei (curba TG) începe concomitent cu degajarea bioxidului de sulf (curba TV). Procesul

[4]) Forma stabilă a As_2O_3 este dimerul As_4O_6.

[5]) O mică parte din trioxidul de arsen volatilizat se depune pe porțiunea rece a tijei termobalanței, curba TG indicînd în mod corespunzător o greutate remanentă.

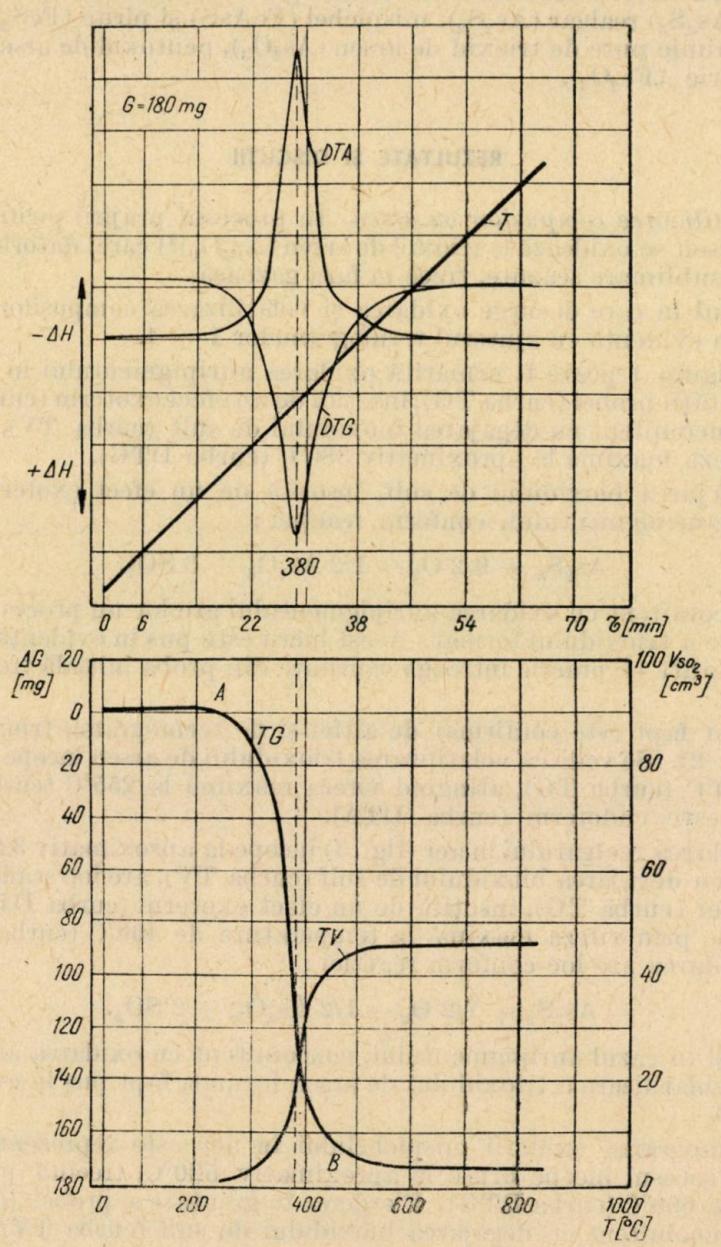


Fig. 1. — Oxidarea auripigmentului As_2S_3.

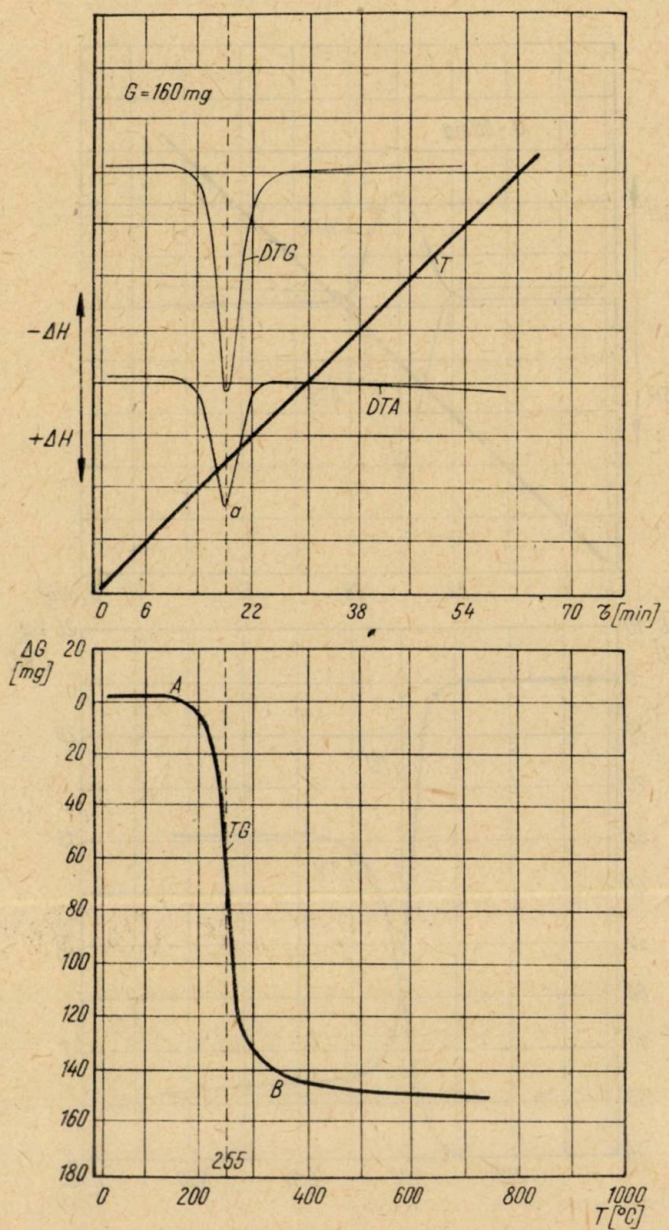


Fig. 2. — Calcinarea trioxidului de arsen, As_2O_3.

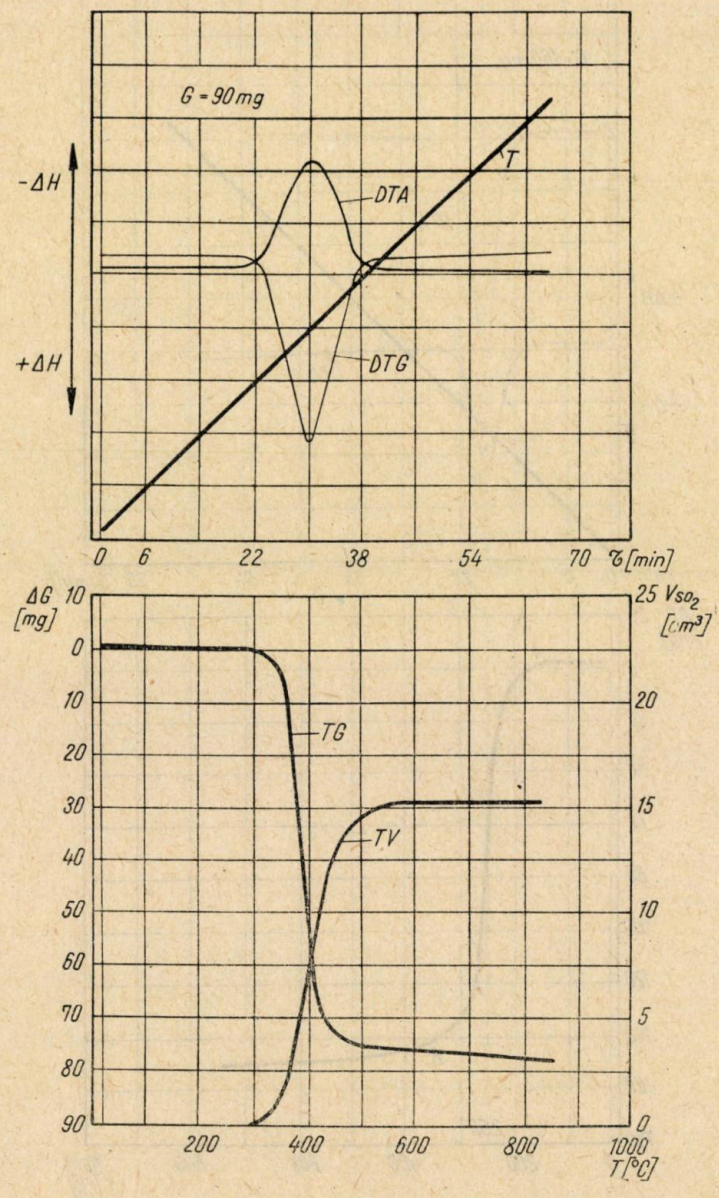


Fig. 3. — Oxidarea realgarului As_2S_2.

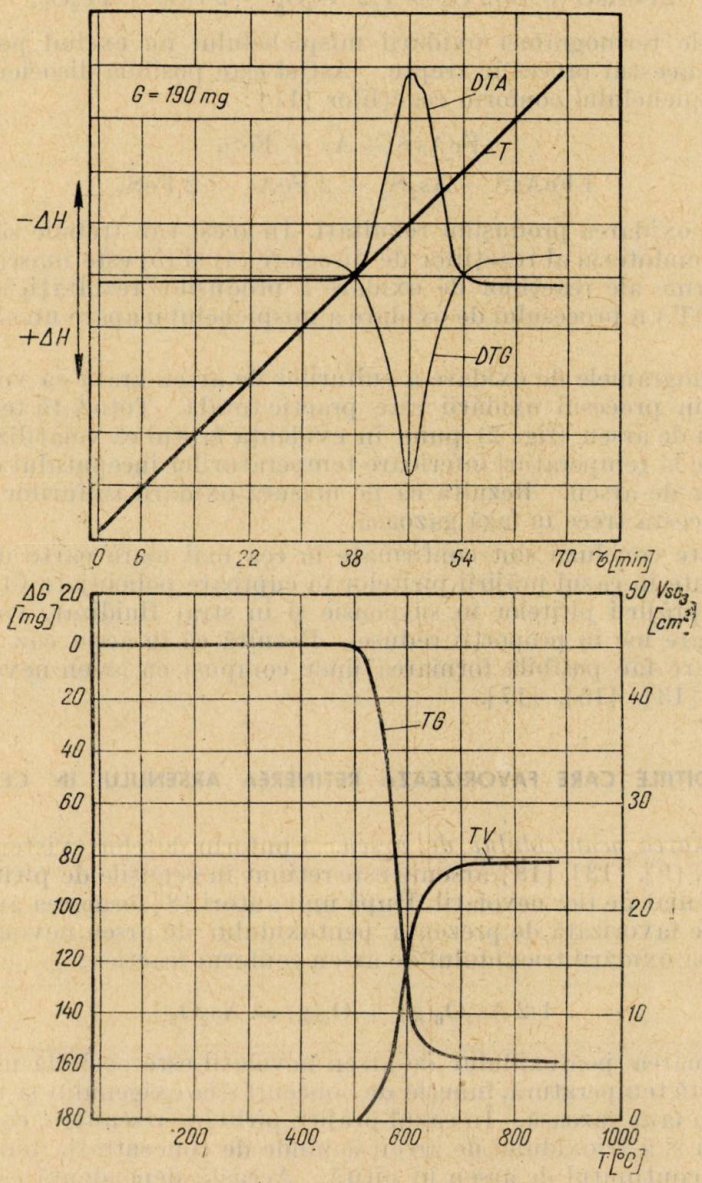


Fig. 4. — Oxidarea mispichelului, FeAsS.

global este exoterm. Aceste date arată că procesul oxidării mispichelului are loc conform reacției globale :

$$2FeAsS + 10/2\ O_2 \rightarrow 1/2\ As_4O_6 + 2\ SO_2 + Fe_2O_3. \quad (3)$$

Datele termogramei oxidării mispichelului nu exclud posibilitatea decurgerii acestui proces în trepte. Astfel este posibilă disocierea prealabilă a mispichelului conform reacțiilor [11] :

$$FeAsS \rightarrow As + FeS, \quad (4)$$

$$4\ FeAsS \rightarrow As_2S_2 + 2\ FeAs + 2\ FeS, \quad (5)$$

urmată de oxidarea produșilor rezultați. În acest caz trebuie să admitem că efectul endoterm al reacțiilor de disociere (4) și (5) este mascat de efectele exoterme ale reacțiilor de oxidare a produșilor rezultați, astfel încît pe curba DTA a procesului de oxidare a mispichelului apare un singur efect exoterm.

Termogramele de oxidare a sulfurilor de arsen arată că volatilizarea arsenului în procesul oxidării este practic totală. Totodată termograma trioxidului de arsen (fig. 2) pune în evidență faptul că volatilizarea acestuia are loc la temperaturi inferioare temperaturilor începutului de oxidare a sulfurilor de arsen. Rezultă că pe măsura oxidării sulfurilor la trioxid de arsen acesta trece în fază gazoasă.

Aceste concluzii sînt confirmate în cea mai mare parte de rezultatele obținute în cazul prăjirii piritelor în cuptoare polietajate [4], [6]. În condițiile prăjirii piritelor în suspensie și în strat fluidizat, volatilizarea arsenului are loc în proporții reduse. Rezultă că în acest caz se creează condiții care fac posibilă formarea unor compuși cu arsen nevolatili [3], [5]—[9], [13], [15], [17].

CONDIȚIILE CARE FAVORIZEAZĂ REȚINEREA ARSENULUI ÎN CENUȘĂ

Formarea pentoxidului de arsen. Conform datelor existente în literatură [1], [9], [13], [18], arsenul este reținut în cenușile de pirită sub formă de arseniat de fier nevolatil. După unii autori [8] formarea arseniatului de fier este favorizată de prezența pentoxidului de arsen nevolatil, rezultat în urma oxidării trioxidului de arsen conform reacției :

$$1/2\ As_4O_6(g) + O_2(g) \rightleftarrows As_2O_5(s). \quad (6)$$

Formarea pentoxidului de arsen nevolatil este posibilă numai pînă la o anumită temperatură, funcție de concentrația oxigenului și trioxidului de arsen în faza gazoasă. În cazul prăjirii piritelor arsenifere, concentrația oxigenului și a trioxidului de arsen depinde de concentrația bioxidului de sulf și de conținutul de arsen în pirită. Această dependență este arătată în diagrama din figura 5.

Cunoscînd variația constantei de echilibru a reacției (6) în funcție de temperatură [3], se poate aprecia cu ajutorul diagramei 5 domeniul de tem-

peraturi în care este posibilă formarea pentoxidului de arsen. Astfel, dacă prăjirea piritei conținînd 45% S este condusă pînă la Fe_2O_3, iar gazele sulfuroase conțin 13% SO_2, rezultă, în cazul unui conținut de arsen în faza solidă de 0,3%, că formarea pentoxidului de arsen este posibilă numai pînă la 573°C. Făcînd un calcul similar pentru un conținut de arsen în faza solidă de 1%, se observă o ușoară creștere a domeniului de temperaturi la 582°C.

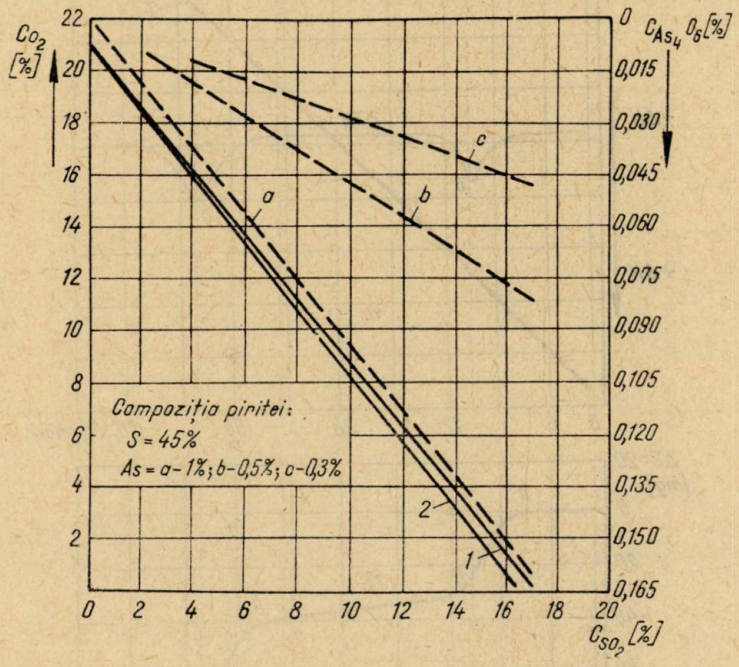


Fig. 5. — Variația compoziției teoretice a fazei gazoase în cazul prăjirii piritei arsenifere conform reacțiilor :

$$1 - 3\,FeS_2 + 8\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6\,SO_2.$$
$$2 - 4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2.$$

Aceste calcule concordă de altfel cu rezultatele determinărilor practice efectuate de noi. Într-adevăr, termograma amestecului $As_2O_3 - As_2O_5$ (fig. 6) arată că disocierea pentoxidului de arsen conform reacției (6) începe la aproximativ 620°C (curba TG punctul *C*).

Creșterea stabilității pentoxidului de arsen pînă la 620°C, observată în condițiile experienței noastre, este explicabilă, întrucît presiunea parțială a oxigenului și trioxidului de arsen în faza gazoasă este în acest caz cu mult mai mare decît în exemplele menționate anterior.

Așadar, atît calculele cît și experiența arată că formarea pentoxidului de arsen este în principiu posibilă pînă la aproximativ 580 — 600°C.

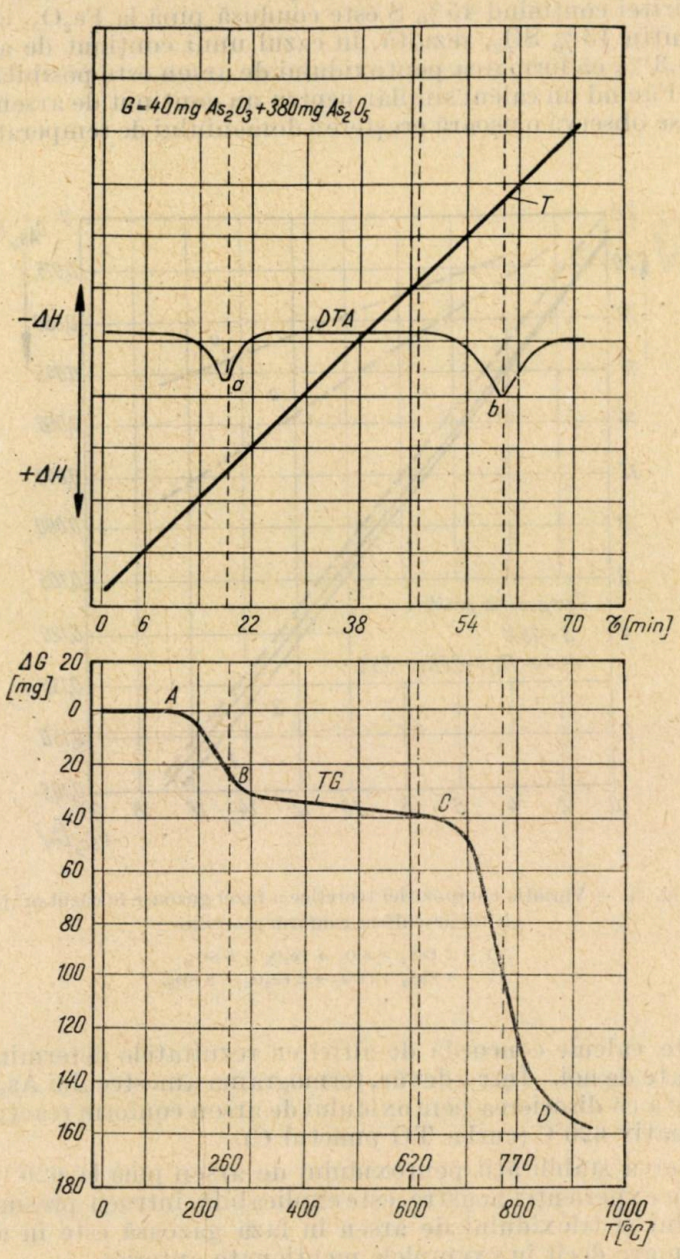


Fig. 6. — Calcinarea unui amestec de As_2O_5 și As_2O_3.

Formarea arseniatului de fier. Majoritatea cercetătorilor [5], [7] [9] [13], [14] [17] admit că formarea arseniatului de fier are loc conform reacției globale :

$$1/2\ As_4O_{6(g)} + O_{2(g)} + Fe_2O_{3(s)} \rightleftarrows 2\ FeAsO_{4(s)}. \quad (7)$$

Domeniul în care este posibilă formarea arseniatului de fier conform reacției (7) variază în funcție de presiunile parțiale ale oxigenului și trioxidului de arsen, care, în ultimă instanță, depind de natura materiei prime și de condițiile în care are loc prăjirea. Acest domeniu poate fi determinat, cunoscînd variația cu temperatura a constantei de echilibru a reacției (7) [3] și compoziția gazelor care rezultă din proces. Presupunînd că procentul de arsen în fază solidă este de 0,3% iar conținutul de bioxid de sulf este de 13%, se poate arăta cu ajutorul diagramei din figura 5, că domeniul de stabilitate al arseniatului de fier este limitat superior de temperatura de 892°C. Dacă conținutul de arsen în faza solidă este de 1%, calculul arată că această temperatură crește la 912°C.

Un calcul similar pune în evidență faptul că formarea arseniatului de fier este posibilă și în cazul în care faza solidă este formată din Fe_3O_4 :

$$1/2\ As_4O_{6(g)} + 7/6\ O_2 + 2/3\ Fe_3O_{4(s)} \rightleftarrows 2\ FeAsO_{4(s)}. \quad (8)$$

Astfel cunoscînd variația constantei de echilibru a reacției (8) în funcție de temperatură [3] și presupunînd că procentele de arsen și de bioxid de sulf sînt aceleași ca și în exemplul precedent, se poate arăta cu ajutorul diagramei din figura 5 că temperatura pînă la care este posibilă formarea arseniatului de fier variază foarte puțin față de cea stabilită anterior în cazul reacției 7.

Aceste calcule concordă cu termograma experimentală a arseniatului de fier realizată de Angel Vian și colaboratorii [3] care arată că disocierea arseniatului de fier începe aproximativ la 920°C.

Pentru stabilirea experimentală a domeniului în care are loc reținerea arsenului sub formă de compuși nevolatili s-a supus prăjirii în strat fluidizat, la diferite temperaturi, un amestec de pirită conținînd 46,6% sulf și auripigment, obținîndu-se astfel o pirită cu 0,58% arsen. A fost ales auripigmentul, întrucît acesta este unul din compușii cu arsen ușor oxidabili și deci ușor volatili.

Rezultatele sînt prezentate în figura 7. Pînă la 400°C, practic întreaga cantitate de arsen trece în fază gazoasă. După această temperatură, deși viteza de oxidare și deci de volatilizare a trioxidului de arsen format crește, acesta începe să fie reținut în faza solidă. Acest lucru se explică prin aceea că peste 400°C începe oxidarea piritei cu formare de oxid feric. În exces de oxigen acesta reacționează cu trioxidul de arsen, dînd arseniat de fier.

Gradul de reținere al arsenului în cenușe trece printr-un maxim la aproximativ 800°C, deci la o temperatură superioară aceleia care limitează domeniul în care este posibilă formarea pentoxidului de arsen. Rezultă că oxidarea prealabilă a trioxidului de arsen la pentoxid nu constituie o etapă obligatorie în formarea arseniatului de fier.

După 900°C, gradul de reţinere al arsenului în cenuşă scade brusc. Acest rezultat concordă cu datele stabilite anterior prin calcul, care arată că formarea arseniatului de fier este posibilă numai pînă la temperatura de 890–910°C, funcţie de presiunile parţiale ale oxigenului şi trioxidului de arsen.

Rezultă din cele arătate că arseniatul de fier se poate forma într-un interval larg de temperaturi, limitat inferior de temperatura începutului

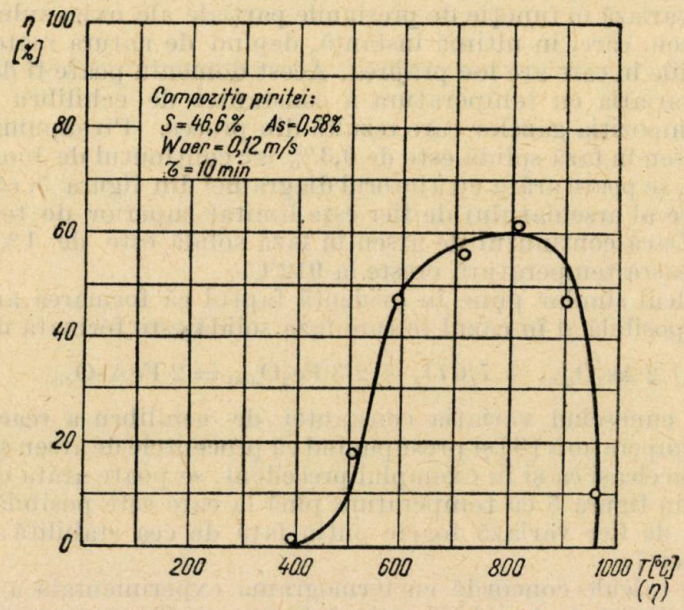


Fig. 7. — Variaţia gradului de reţinere a arsenului în funcţie de temperatură în procesul prăjirii piritei în strat fluidizat cvasiomogen.

de formare a oxidului feric din pirită (aproximativ 400°C) şi superior de temperatura la care arseniatul devine instabil (aproximativ 900°C). Între 700 şi 800 °C, viteza de formare a arseniatului este maximă.

Cercetările efectuate în scopul stabilirii factorilor care favorizează formarea arseniatului de fier nu au condus la rezultate concludente. Astfel Heath şi Holle [5] afirmă că formarea arseniatului de fier este posibilă numai în prezenţa oxidului feric (Fe_2O_3). Dacă oxidarea piritei este condusă numai pînă la Fe_3O_4, formarea arseniatului de fier nu are loc. Acelaşi lucru îl susţin Görling şi Appler [7]. Pentru formarea cu preponderenţă a Fe_3O_4 autorii menţionaţi preconizează prăjirea piritei cu insuficienţă de aer (ceea ce atrage după sine o serie de dificultăţi de ordin tehnologic, ca necesitatea menţinerii unei atmosfere strict controlate, necesitatea oxidării suplimentare a sulfului elementar rezultat prin disocierea piritei etc.)

Angel Vian şi colaboratorii [3] sînt de altă părere. Aceştia susţin că, dacă în faza gazoasă se găseşte oxigen chiar şi în concentraţii scăzute, prezenţa în cantitate preponderentă a Fe_3O_4 nu înlătură posibilitatea for-

mării arseniatului de fier. De aceea autorii recomandă ca procesul prăjirii să fie condus astfel încît în prima treaptă să nu rămînă practic oxigen în faza gazoasă.

Dubrovin [18] arată că formarea arseniatului de fier poate avea loc chiar și în absența totală a oxigenului. După Dubrovin, arseniatul se formează în urma reacției dintre trioxidul de arsen și oxidul feric.

Din datele prezentate rezultă că încă nu există păreri unitare în ceea ce privește modul de formare a arseniatului de fier. Aceasta îngreuiază soluționarea problemei din punct de vedere practic.

Datele existente în literatură [3], [5], [7], [14], [18] precum și cele obținute în prezenta lucrare, conduc la una din următoarele căi posibile de formare a arseniatului de fier :

$$(I)\quad 1/2\ As_4O_{6(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows As_2O_{5(s)} \qquad (9)$$

$$As_2O_{5(s)} + Fe_2O_{3(s)} \rightleftarrows 2\ FeAsO_{4(s)} \qquad (9')$$

$$(II)\quad 1/2\ As_4O_{6(g)} + Fe_2O_{3(s)} \rightleftarrows 2\ FeAsO_{3(s)} \qquad (10)$$

$$FeAsO_{3(s)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightleftarrows FeAsO_{4(s)} \qquad (10')$$

$$(III)\quad 1/2\ As_4O_{6(g)} + 7\ Fe_2O_{3(s)} \rightleftarrows 2\ FeAsO_{4(s)} + 4\ Fe_3O_{4(s)} \qquad (11)$$

$$2\ Fe_3O_{4(s)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightleftarrows 3\ Fe_2O_{3(s)} \qquad (12)$$

$$(IV)\quad 1/2\ As_4O_{6(g)} + O_{2(g)} + Fe_2O_{3(s)} \rightleftarrows 2\ FeAsO_{4(s)} \qquad (13)$$

Formarea arseniatului de fier conform mecanismului I poate avea loc numai în domeniul de stabilitate al pentoxidului de arsen, adică pînă la aproximativ 600°C. Peste această temperatură are loc disocierea acestuia la trioxid de arsen și oxigen.

În conformitate cu mecanismul II, formarea arseniatului de fier trece prin faza de arsenit. În literatură nu s-au găsit date referitoare la stabilitatea arsenitului de fier și nici date care să permită calculul stabilității acestuia din punct de vedere termodinamic. Încercările noastre de a obține arsenit de fier prin încălzirea în vid, între 500 și 800 °C, a trioxidului de arsen cu oxid feric nu au condus la rezultate pozitive. De aceea considerăm că acest mecanism este puțin probabil.

La baza mecanismului III stă presupunerea că oxidul feric oxidează direct trioxidul de arsen, cu formare de arseniat. După afirmațiile lui Dubrovin [18], oxizii de fier reacționează cu trioxidul de arsen între 600 și 700°C, rezultînd arseniat de fier. Cu toate acestea, încălzind oxid feric între 500 și 800°C în atmosferă de trioxid de arsen, nu am putut pune în evidență formarea arseniatului de fier.

Aceeași experință efectuată în prezența unor cantități variabile de oxigen, a pus în evidență, în toate cazurile, formarea arseniatului de fier. Rezultă că formarea arseniatului de fier are loc, după toate probabilitățile, conform mecanismului IV.

Formarea arseniatului de fier conform mecanismului IV presupune o adsorbție ireversibilă a oxigenului și trioxidului de arsen pe oxidul feric cu formarea arseniatului de fier. În apropierea temperaturii de 900°C,

viteza de desorbţie devine mai mare decît viteza de adsorbţie a reactanţilor. În aceste condiţii, arseniatul de fier nu se mai poate forma.

Datele obţinute în prezenta lucrare pun în evidenţă reacţiile care pot avea loc în condiţiile prăjirii piritelor arsenifere, stabilind totodată interacţiunea dintre diferiţii componenţi care se succed în decursul procesului. Pe baza acestor date pot fi făcute de asemenea unele precizări în legătură cu condiţiile de dezarseniere, şi anume :

În absenţa oxigenului, formarea arseniatului de fier nu este posibilă chiar dacă celelalte condiţii ar fi extrem de favorabile (faza solidă formată exclusiv din oxid feric, presiunea parţială a trioxidului de arsen ridicată). Aceasta este cauza dezarsenierii avansate a cenuşilor în cazul în care procesul este condus în atmosferă strict controlată cu insuficienţă de aer. Afirmaţia unor autori [5] [7], [8] că prezenţa practic exclusivă a Fe_3O_4 în faza solidă ar fi cauza care împiedică formarea arseniatului de fier nu este justificată. Formarea Fe_3O_4 este doar o consecinţă a insuficienţei de aer şi nicidecum cauza volatilizării arsenului.

Formarea arseniatului de fier ar putea fi de asemenea parţial evitată şi în cazul în care procesul de prăjire ar fi condus la o temperatură superioară domeniului de stabilitate al arseniatului (peste 900°C).

Primită la redacţie la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. Петров Л.А., Извест, Акад. наук СССР, Серия Мет. и Топл., *3*, 22 (1960).
2. * * * Sulphur, *38*, 40 (1962).
3. Vian A., Iriarte C., Romero A., Ind. Eng. Chem. (Proces design), *2*, 214 (1963).
4. Bădoiu R., Alterescu G., Duduţă T., Rev. Chim., *14*, 324 (1963).
5. Heath T. D., Holle G. T., U. S. Patent, 2.867526, 14.03 (1957).
6. * * * Brit. Chem. Eng., 5, 326 (1960).
7. Görling K., Apler H., Z. Erg. Metall, 12, 553 (1959).
8. Schytil F., Krolmann H., Patent R. F. G., 1.053, 788, 23.03 (1959).
9. * * * Patent belg. 563.115,6. 11(1959).
10. Pincovschi E., Zaharia A., St. cerc. metalurg (acest volum).
11. Strathdee B. A., Pidgeon L. M., Canad. Min. Met. Bull., *54*, 883 (1961).
12. Blažek A., Cisař V., Caslavska V., Caslavsky J., Silicaty *6*, 25 (1962).
13. Jackson A., The Ind. Chem., *36*, 428 (1960).
14. Pincovschi E., Com. Ses. St. I. P. B., *31* (1964).
15. * * * Patent belg. 563. 115, 3.06 (1960).
16. * * * Patent R. F. G., 1.040. 798, 9.10 (1958).
17. * * * Patent engl., 818747, 10.08 (1959).
18. Dubrovin I. M., Zhur. priklad. khim., *9*, 1049 (1936).

DISPOZITIV PENTRU STUDIUL CINETICII PROCESELOR HETEROGENE DE TIPUL SOLID-GAZ

DE

EUGEN PINCOVSCHI şi ANA ZAHARIA

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bucureşti
Laboratorul tehnologic produselor anorganice

Utilizarea procedeelor discontinue pentru determinarea curbelor cinetice ale proceselor heterogene de tipul solid-gaz, care se desfăşoară într-un interval de timp relativ scurt, este greoaie şi uneori imposibilă. În acest scop autorii propun folosirea unui dispozitiv automat care permite înregistrarea concomitentă a curbelor de variaţie a randamentului şi a vitezei de reacţie în funcţie de timp.

Reacţiile heterogene de tipul solid-gaz stau la baza unor procese metalurgice importante, cum sînt disocierea, oxidarea şi reducerea minereurilor. Aceste reacţii se desfăşoară conform uneia dintre schemele generale :

$$\text{solid}_{(I)} \rightarrow \text{solid}_{(II)} + \text{gaz} \quad \text{(reacţii de disociere)}$$

$$\text{solid}_{(I)} + \text{gaz}_{(I)} \rightarrow \text{solid}_{(II)} + \text{gaz}_{(II)} \quad \text{(reacţii de oxidare şi reducere)}$$

Caracteristica comună a acestor procese este aceea că unul din produşii de reacţie finali se află în fază gazoasă. Acest lucru permite, în principiu caracterizarea desfăşurării procesului global pe baza evoluţiei componentului gazos, care indică atît variaţia randamentului (η), cît şi a vitezei de reacţie $\left(\frac{dC}{d\tau}\right)$, în funcţie de timp ($\tau$).

Determinarea randamentului se face de obicei discontinuu, prin titrarea cu un reactiv adecvat a componentului gazos la anumite intervale de timp. Pe baza rezultatelor astfel obţinute se reprezintă curba $\eta = f(\tau)$. Deoarece această curbă rezultă prin integrarea volumelor de gaz degajate

Publicat în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie", 1965, nr. 1.

St. cerc. metalurg. tom. 10, nr. 1, p. 67—77, Bucureşti, 1965

continuu dintr-un proces termic, ea se mai numeşte şi curba integrală sau termovolumetrică (TV).

Pentru reprezentarea vitezei procesului trebuie cunoscută variaţia în timp a concentraţiei componentului gazos. Pentru astfel de determinări, procedeele discontinue sînt necorespunzătoare. Se recurge în asemenea cazuri la derivarea grafică a curbei integrale (TV), obţinîndu-se curba diferenţială $\frac{dC}{d\tau} = g(\tau)$ denumită şi curba termovolumetrică diferenţială (DTV).

În cazul proceselor care decurg într-un interval de timp relativ scurt (de ordinul secundelor sau zecilor de secunde), procedeele discontinue devin inutilizabile pentru determinarea variaţiei randamentului şi a vitezei de reacţie. În asemenea cazuri este necesară folosirea unor procedee care să permită înregistrarea continuă a fenomenului studiat.

Un asemenea dispozitiv construit de autori va fi descris în prezenta lucrare. Dispozitivul permite înregistrarea simultană a curbei integrale şi a curbei diferenţiale a procesului studiat.

Întrucît construcţia traductoarelor, prin intermediul cărora se înregistrează curbele integrală şi diferenţială se bazează pe conductivitatea electrică a soluţiilor, respectiv pe conductivitatea termică a gazelor, dispozitivul a fost denumit conductograf.

Descrierea conductografului. Conductograful se compune din două părţi distincte, şi anume : un dispozitiv pentru înregistrarea curbei integrale şi un altul pentru înregistrarea curbei diferenţiale. Aceste dispozitive pot funcţiona concomitent sau pot fi folosite independent.

În cele ce urmează va fi descrisă construcţia şi funcţionarea acestora.

Dispozitivul pentru înregistrarea curbei integrale. Principiul de funcţionare se bazează pe variaţia conductivităţii electrice a soluţiei conţinînd reactivul de titrare, datorită reacţiei acesteia cu gazul care rezultă în procesul studiat. Variaţia conductivităţii soluţiei indică astfel în mod nemijlocit variaţia în timp a randamentului procesului. Această variaţie este sesizată de doi electrozi de platină platinată, care constituie unul din braţele punţii electrice şi transmisă unui dispozitiv de înregistrare.

Electrozii de platină, împreună cu puntea electrică în care sînt montaţi, constituie traductorul de conductivitate electrică. Schema traductorului este prezentată în figura 1.

Celula conţinînd reactivul de titrare este montată într-o punte electrică compusă din rezistenţele fixe R_1, R_2, R_3 şi rezistenţa variabilă R_v, care are rolul de a echilibra puntea (sau de a o aduce în poziţia iniţială de dezechilibru) înaintea fiecărei determinări. Rezistenţa coloanei de lichid din celulă între electrozii de platină platinată se notează cu R_x. Această rezistenţă variază continuu pe măsură ce are loc reacţia dintre reactivul de titrare şi componentul gazos analizat. Puntea este alimentată de la o sursă stabilizată de curent alternativ (4). Pentru a se evita fenomenele

de polarizare, frecvența sursei trebuie să fie de ordinul sutelor de hertzi. Curentul și tensiunea sursei de alimentare sînt măsurate respectiv cu ampermetrul A și voltmetrul V.

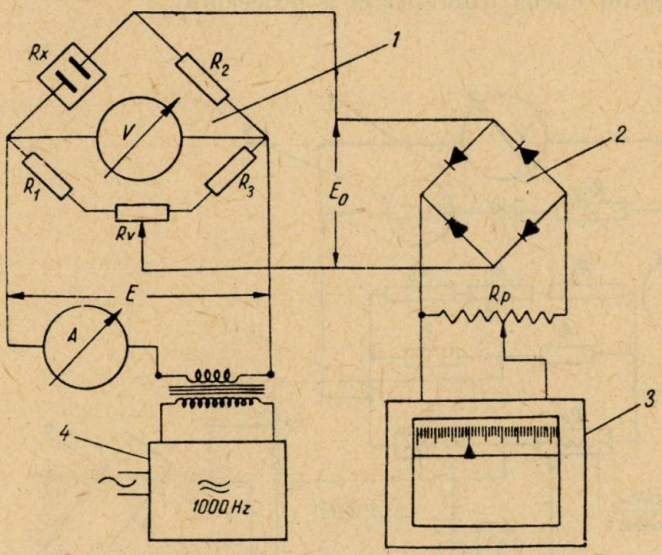


Fig. 1.— Schema traductorului conductometric pentru înregistrarea curbei integrale (variația randamentului funcție de timp):

1 — punte Wheatstone; *2* — redresor de cuproxid; *3* — potențiometru electronic (înregistrator); *4* — modulator acustic; R_x — rezistența celulei conductometrice; R_0 — rezistență variabilă pentru reglarea punctului zero; R_p — rezistență potențiometrică; R_1, R_2 și R_3 — rezistențe fixe.

Variația de tensiune datorită dezechilibrului punții, provocată de variația rezistenței R_x este transmisă înregistatorului de curent continuu (*3*), prin intermediul rezistenței potențiometrice R_p, după ce în prealabil a fost redresată cu ajutorul redresorului de cuproxid (*2*).

Dispozitivul pentru înregistrarea curbei diferențiale. Principiul de funcționare se bazează pe variația conductivității termice a amestecului de gaze care conține componentul de analizat (componentul activ), datorită variației concentrației acestuia.

Dacă amestecul de gaze conținînd componentul activ trece cu un debit constant printr-un tub metalic în interiorul căruia se află o rezistență de platină R_a, atunci temperatura acestei rezistențe se menține în regim staționar la o valoare oarecare t_a. Pe măsura variației concentrației componentului activ variază și conductivitatea termică a amestecului gazos, ceea ce duce, în ultimă instanță, la variația corespunzătoare a temperaturii t_a și deci a rezistenței R_a.

Dacă rezistenţa R_a este conectată într-o punte electrică, atunci variaţia acesteia provoacă dezechilibrarea punţii, ducînd la apariţia tensiunii de dezechilibru. Variaţia acestei tensiuni este înregistrată continuu, obţinîndu-se astfel curba diferenţială a procesului.

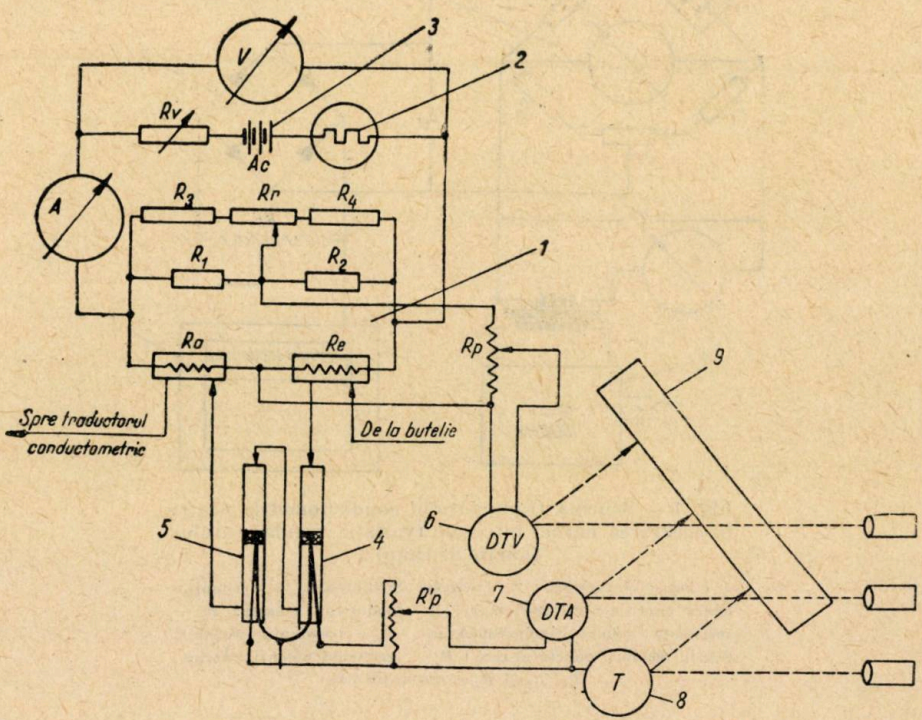


Fig. 2.— Schema traductorului termoconductometric pentru înregistrarea curbei diferenţiale (variaţia vitezei funcţie de timp), cuplat cu traductorul termodiferenţial pentru înregistrarea variaţiei efectelor termice :

1 — punte Wheatstone ; *2* — baretor ; *3* — acumulator ; *4* — tub de cuarţ conţinuînd substanţa-etalon ; *5* — tub de cuarţ conţinînd proba de analizat ; *6, 7, 8* — galvanometre cu oglindă ; *9* — tambur cu hîrtie fotografică ; R_a — rezistenţă activă ; R_e — rezistenţă-etalon ; R_r — rezistenţă pentru reglarea tensiunii de alimentare ; R_1, R_2, R_3, R_4 — rezistenţe fixe ; R_p — rezistenţa potenţiometrică a traductorului termoconductometric ; R'_p — rezistenţa potenţiometrică a traductorului termodiferenţial.

Puntea electrică conţinînd rezistenţa R_a constituie în acest caz traductorul de conductivitate termică.

Schema traductorului este prezentată în figura 2.

Puntea electrică (*1*) se compune din rezistenţele de platină R_a şi R_e şi rezistenţele fixe R_1 şi R_2. Pentru echilibrare puntea este prevăzută cu rezistenţele R_3, R_4 şi rezistenţa cu cursor R_r. Acest sistem permite o reglare fină a punctului de zero.

Rezistențele de platină R_a și R_e, introduse în canalele unui bloc de aluminiu termostatat, constituie respectiv celula activă și celula etalon. Aceste rezistențe se aleg, pe cît posibil, identice.

Puntea este alimentată de la o sursă stabilă de curent continuu. Pentru asigurarea stabilității sursei în timp, sistemul de alimentare este prevăzut cu un baretor (*2*). Rezistența R_v asigură reglarea, în anumite limite, a tensiunii de alimentare.

Variația tensiunii de dezechilibru a punții este transmisă prin intermediul rezistenței potențiometrice R_p, a galvanometrului cu oglindă (*6*) și înregistrată pe hîrtia fotografică înfășurată pe tamburul (*9*).

Traductorul funcționează astfel: gazul de referință (de exemplu aerul) intră în celula conținînd rezistența etalon R_e, iar de aici trece succesiv prin tuburile de cuarț (*4* și *5*), încălzite la temperatura de lucru. Tubul *5* conține substanța de studiat.

La ieșirea din tubul *5*, compoziția gazului de referință se modifică datorită apariției componentului activ, modificîndu-se în mod corespunzător conductivitatea termică a acestuia. La intrarea gazului în celula conținînd rezistența activă R_a, datorită variației regimului termic a acesteia față de celula etalon R_e, are loc variația corespunzătoare a rezistenței R_a, care conduce la dezechilibrarea punții, respectiv la apariția tensiunii de dezechilibru.

Așa cum se vede în figura 2 dispozitivul permite înregistrarea concomitentă a efectelor termice care au loc în substanța studiată. În acest caz se introduce în tubul *4* o substanță etalon (de obicei Al_2O_3 calcinat). Sudurile traductorului termodiferențial, format din termoelementele de Pt-PtRh 10 și 11, se introduc respectiv în proba analizată și în proba etalon. Înregistrarea efectelor termice (curba DTA)[1] se face pe hîrtia fotografică înfășurată pe tamburul (*9*) prin intermediul galvanometrului cu oglindă (*7*).

Schema generală a conductografului este reprezentată în figura 3. Pe figură se pot vedea formele constructive a celulelor de conductivitate electrică (*6*) și conductivitate termică (*2*).

Sensibilitatea traductoarelor de conductivitate electrică și termică.

S-a arătat că funcționarea ambelor traductoare se bazează pe variația rezistenței active dintr-o punte electrică în funcție de variația unui parametru sau a unei proprietăți fizice sau chimice a componentului gazos analizat. Cu cît rezistența activă este mai sensibilă la variația acestui parametru (sau proprietăți), cu atît sensibilitatea traductorului este mai mare.

Să considerăm o punte electrică cu rezistențe egale R[2]) (fig. 4). Dacă rezistența activă își schimbă valoarea de la R la $R + \Delta R$, puntea se dezechilibrează și la bornele AB apare o diferență de potențial E_0, iar prin galvanometrul cu rezistență internă R_g va trece un curent I_g.

---

[1]) Diferențial-termoanaliză.

[2]) Se demonstrează că puntea cu rezistențe egale are sensibilitatea maximă [3].

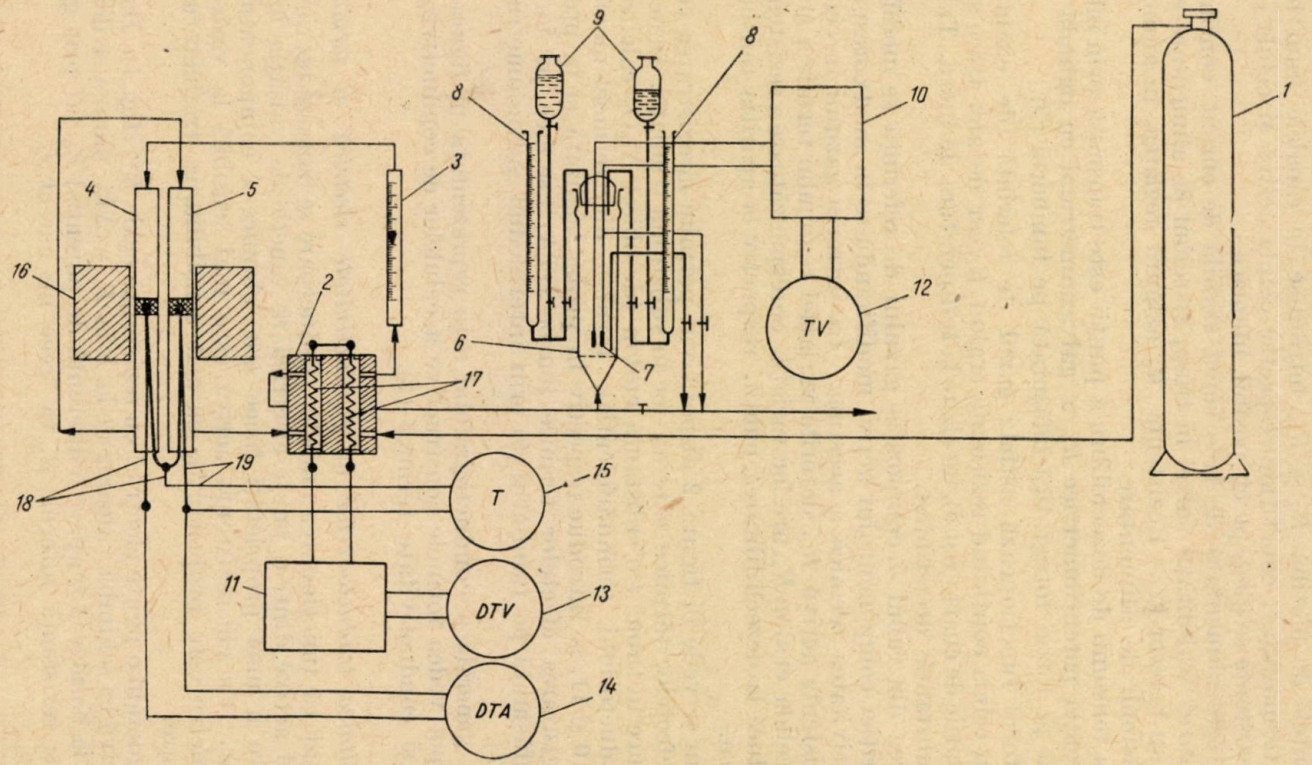


Fig. 3.— Conductograf (dispozitiv pentru înregistrarea simultană a curbelor TV, DTA şi DTV în funcţie de temperatură şi de timp):

1 — butelie; *2* — celula de conductibilitate termică; *3* — rotametru; *4,5* — tuburi de cuarţ; *6* — vas de titrare; *7* — electrozi de platină; 8 — biurete; *9* — vase cu reactivi; *10* — punte electrică; *11* — semipunte electrică; *12* — înregistrator; *13, 14, 15* — galvanometre cu oglindă; *16* — cuptor electric; *17* — rezistenţe de platină; *18, 19* — termocuple de Pt-PtRh.

Atît E_0 cît şi I_g depind de valorile rezistenţelor R şi $R + \Delta R$ şi de tensiunea de alimentare E. Se poate demonstra că

$$E_0 = \frac{\Delta R}{4R} E \tag{1}$$

şi

$$I_g = \frac{\Delta R}{4R} E \frac{1}{R_g + R} \cdot \tag{2}$$

Rezultă că, pentru o tensiune de alimentare (E) dată, sensibilitatea traductorului este proporţională cu raportul $\frac{\Delta R}{R}$.

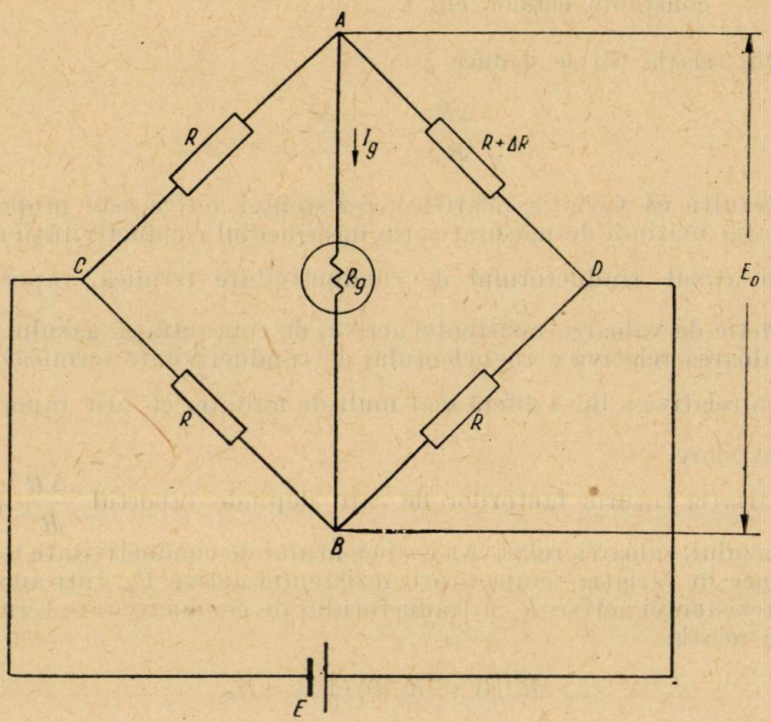


Fig. 4. — Punte electrică cu rezistenţe egale.

În cazul traductorului de conductivitate electrică, raportul $\frac{\Delta R}{R}$ depinde, la o temperatură dată, de constanta celulei, de concentraţia şi de natura lichidului de titrare, precum şi de natura gazului analizat.

Variaţia tuturor factorilor de care depinde raportul $\frac{\Delta R}{R}$ (concentraţia şi natura lichidului de titrare, natura gazului) se traduce, în ultimă instanţă, în variaţia unei singure mărimi, şi anume conductivitatea electrică. Într-adevăr, valoarea rezistenţei active R_x a traductorului de conductivitate electrică este dată de relaţia

$$R_x = \frac{1}{\gamma} \frac{l}{s}, \tag{3}$$

în care

γ este conductivitatea soluţiei, Ω^{-1} cm^{-1},
l — distanţa dintre electrozi, cm,
s — suprafaţa electrozilor cm^2,
$\frac{l}{s}$ — constanta celulei, cm^{-1}.

Din relaţia (3) se deduce

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} = -\frac{\Delta \gamma}{\gamma}. \tag{4}$$

Rezultă că variaţia relativă a rezistenţei active este proporţională cu variaţia mărimii de măsurat (prin intermediul conductivităţii soluţiei).

În cazul traductorului de conductivitate termică, raportul $\frac{\Delta R}{R}$ este funcţie de valoarea rezistenţei active, de concentraţia gazului analizat şi de valoarea relativă a coeficientului de conductivitate termică λ. Cu cît valoarea relativă a lui λ diferă mai mult de unitate, cu atît raportul $\frac{\Delta R}{R}$ este mai mare.

Variaţia tuturor factorilor de care depinde raportul $\frac{\Delta R}{R}$ (concentraţia gazului, valoarea relativă a coeficientului de conductivitate termică λ) se traduce în variaţia temperaturii rezistenţei active R_a. Într-adevăr, valoarea rezistenţei active R_a a traductorului de conductivitate termică este dată de relaţia

$$R_a(t) = R_a(0)(1 + \alpha t), \tag{5}$$

în care

α este coeficientul variaţiei rezistenţei cu temperatura, grad^{-1},
t — temperatura, °C.

Din relaţia (5) se deduce

$$\frac{\Delta R_a}{R_a} = \alpha t. \tag{6}$$

Se vede că şi în acest caz variaţia relativă a rezistenţei active este proporţională cu variaţia mărimii de măsurat (prin intermediul temperaturii relative a rezistenţei active).

În tabela 1 sînt date valorile absolute şi relative (în raport cu aerul) a conductivităţii termice λ a cîtorva gaze mai uzuale.

Tabela 1

Conductivitatea termică (λ) a gazelor [4], [5]

Denumirea	$\lambda \cdot 10^5$ cal / cm. s. grad	λ/λ_{aer} (la 0°C)	λ/λ_{aer} (la 100°C)
Aer	5,83	1,00	1,00
Azot	5,81	0,996	0,996
Hidrogen	41,60	7,15	7,10
Bioxid de carbon	3,52	0,605	0,700
Bioxid de sulf	2,08	0,34	—
Hidrogen sulfurat	3,10	0,52	—

Date constructive. Puntea traductorului de conductivitate electrică conţine rezistenţele fixe $R_2 \approx 50\ \Omega$, $R_1 \approx R_3 \approx 25\ \Omega$ şi rezistenţa variabilă $R_v \approx 50\ \Omega$, construită din fir de manganină. Valoarea rezistenţelor R_1, R_2 şi R_3 poate fi modificată după caz, prin sudarea în paralel cu acestea a altor rezistenţe fixe de valori convenabile.

Electrozii de platină platinată au suprafaţa de 120 mm^2, fiind situaţi la distanţa de 16 mm.

Puntea este alimentată de la o sursă de curent stabilizat, avînd frecvenţa de 1000 Hz. Tensiunea de alimentare a punţii poate varia de la 0 la 3 V.

Pentru înregistrare s-a folosit un potenţiometru electronic avînd scara de 0 — 5 mV.

Puntea electrică a traductorului de conductivitate termică conţine rezistenţele fixe $R_1 \approx R_2 \approx 3\ \Omega$ şi rezistenţele $R_a \approx R_e \approx 3 - 3{,}5\ \Omega$. Rezistenţele $R_3 \approx R_4 \approx R_r \approx 25\ \Omega$. Rezistenţa $R_v = 10\ \Omega$. Rezistenţa potenţiometrică $R_p \approx 200\,\Omega$. Alimentarea punţii se face cu acumulatori (8 celule). Tensiunea de alimentare a punţii se alege 14 — 15 V, fiind situată în zona medie a domeniului de stabilizare a baretorului (*2*).

Înregistrarea se face optic prin intermediul unui galvanometru cu oglindă, avînd sensibilitatea 10^{-9} A/div.

Condiţii de bună funcţionare a traductoarelor. Pentru funcţionarea corespunzătoare a traductorului de conductivitate electrică trebuie luate o serie de precauţii, şi anume :

1) termostatarea celulei de conductivitate ;

2) menţinerea unui debit constant de gaz pentru realizarea unei barbotări uniforme a gazului prin placa poroasă a celulei de conductivitate ;

3) etalonarea aparatului pentru fiecare caz analizat.

În figura 5 este reprezentată curba de etalonare folosită de autori pentru studiul proceselor de oxidare a sulfurilor. Pentru titrarea bioxidului de sulf degajat s-au folosit soluţii de iod 0,1 *n*. Această curbă poate

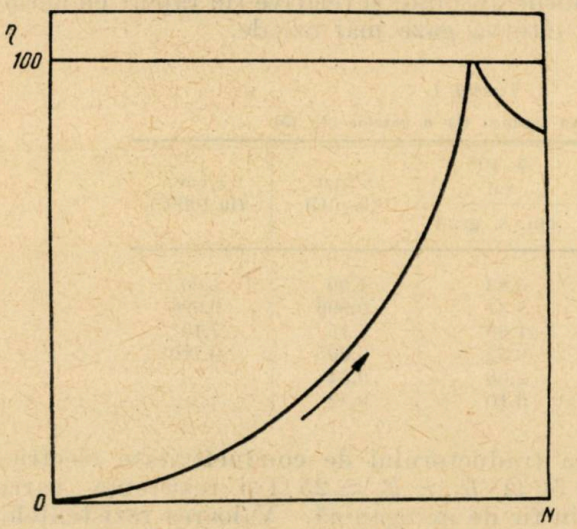


Fig. 5.— Curba de etalonare a traductorului conductometric în cazul reacţiei $I_2 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HI$:
η – randament; N – diviziuni.

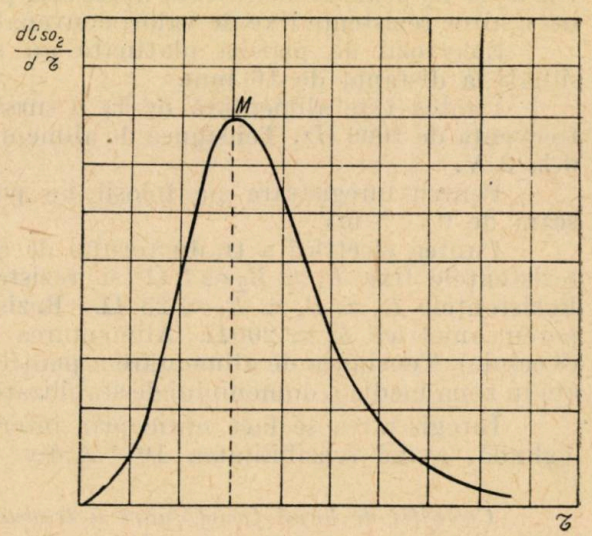


Fig. 6. — Curba diferenţială a procesului de oxidare a unei sulfuri metalice.

fi folosită în special pentru determinarea randamentelor de reacţie scăzute, întrucît sensibilitatea în acest domeniu este ridicată.

Dacă în locul soluţiei de iod se foloseşte o soluţie de hidroxid de sodiu de aceeaşi normalitate (în prezenţa apei oxigenate), sensibilitatea scade. În schimb curba de etalonare se apropie de o dreaptă.

Pentru funcţionarea traductorului de conductivitate termică trebuie îndeplinită o singură condiţie, şi anume aceea ca valoarea relativă a conductivităţii termice a gazului analizat să difere cît mai mult de unitate. Din tabela 1 se poate vedea că metoda este deosebit de sensibilă în cazul determinării hidrogenului în prezenţa aerului sau a altor gaze. Autorii, studiind oxidarea sulfurilor, au obţinut curba diferenţială din figura 6, lucrînd cu sarcini de curent medii (250 mA) şi cu debite de aer relativ ridicate (20 l/h). Sensibilitatea poate fi mult mărită dacă se folosesc sarcini de curent mai mari (instalaţia permite o sarcină pînă la 400 mA). Rezultă că metoda este sensibilă chiar în cazul concentraţiilor de gaz scăzute şi a conductivităţilor relative care nu diferă prea mult de unitate (conductivitatea relativă a SO_2 în raport cu aerul este 0,34).

Dispozitivul realizat are o construcţie relativ simplă şi robustă, permiţînd efectuarea determinărilor în serie. Principalul dezavantaj al acestuia constă în necesitatea termostatării traductorului de conductivitate electrică.

Primită la redacţie la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. G. W. Ewing, *Instrumental Methods of chemical analysis.* New York, 1954.
2. A. M. Turicin, *Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice.* Ed. tehnică, 1957.
3. T. Manciu, Metrologia aplicată, **7**, 169 (1960).
4. „*", *Manualul inginerului chimist,* vol. II, Ed. tehnică, 1952, 1689.
5. A. I. M. Keulemans, *Gaz chromatography.* New York.
6. L. Micu, Metrologia aplicată, **10**, 411 (1963).

INFLUENȚA PROPRIETĂȚILOR SUPERFICIALE ALE OXIZILOR ASUPRA PROCESULUI DE DEZOXIDARE A OȚELULUI

DE

V. A. MCEDLIȘVILI și S. M. MIKIAȘVILI

Institutul de metalurgie, U.R.S.S., Tbilisi

Proprietățile superficiale la limita metalului lichid cu oxizii exercită o influență considerabilă asupra formării, creșterii și îndepărtării din oțel a produselor reacțiilor de dezoxidare [1], [2]. De aceea cercetarea lor este importantă atît pentru analiza fizico-chimică, cît și pentru perfecționarea proceselor de dezoxidare a oțelului.

Scopul prezentei lucrări este să determine adeziunea fierului lichid relativ pur, cu un conținut de 0,023 % oxigen, precum și a oțelului, față de compușii solizi din sistemul binar $Al_2O_3 - SiO_2$ și față de incluziunile de oxizi care se formează în sistem la dezoxidare cu aliaje de siliciu, aluminiu și mangan. Se face, de asemenea, încercarea de a determina tensiunea interfazică la limita metalului cu aceste faze și de a aprecia calitativ capacitatea de îndepărtare din oțel a produselor reacțiilor de dezoxidare în legătură cu proprietățile lor superficiale.

METODA DE CERCETARE A PROPRIETĂȚILOR SUPERFICIALE

Adeziunea topiturii (W) față de oxizii solizi se exprimă prin tensiunea superficială a fazei lichide σ_l și unghiul marginal de contact al fazelor θ^0, prin următoarea relație :

$$W = \sigma_l(1 + \cos\theta).$$

Mărimile σ_l și θ necesare pentru calculul travaliului adeziunii, au fost determinate prin metoda picăturii fixe.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 1, p. 79—87, București, 1965

Lamelele de oxizi au fost confecționate prin brichetarea la presiunea de 500 kgf/cm² a unor oxizi chimic puri de siliciu și de aluminiu fin măcinați. Brichetele s-au calcinat la temperatura de 1 750°C ; după aceasta suprafața lor a fost topită cu ajutorul unui arzător cu gaz în scopul omogenizării, apoi a fost rectificată, șlefuită, lustruită și spălată cu alcool.

Probele de fier de formă cilindrică, avînd înălțimea de 8 mm și cu diametrul de 6 mm, au fost confecționate din fier carbonil, purificat în prealabil de carbon și de oxigen prin menținerea fierului în curent de hidrogen la 800°C timp de 30 de ore. După un asemenea tratament epruvetele au conținut 0,043%C ; 0,0035%O_2 ; 0,004%S ; 0,006%P, urme de Si și de Mn.

Au fost de asemenea confecționate epruvete cu un conținut de 0,023% oxigen, prin introducerea în topitură a fierului carbonil oxidat.

Picătura de fier de pe lamela de oxid a fost fotografiată într-un cuptor cu rezistență de grafit [3] cu atmosferă de argon la 1550°C, timp de 40 — 55 s la fiecare 3 — 5 min, începînd cu momentul de topire al probei. Unghiurile marginale de contact ale fazelor s-au măsurat cu precizia $\pm$ 3° pe negativul fotografic al profilului picăturii, mărit de 15 ori.

Tensiunea superficială a fierului s-a calculat cu ajutorul graficelor [4]. Cu ajutorul unui comparator orizontal IZA-2 s-a măsurat pe negativul filmului diametrul maxim și distanța de la vîrful picăturii de fier de pe lamela de corindon pur.

Densitatea metalului lichid s-a calculat pe baza greutății și a volumului picăturii, care s-a determinat pe cale grafică [5] cu o precizie de $\pm$2%. Eroarea la determinarea tensiunii superficiale n-a depășit 5%.

Tensiunea interfazică σ_{i-s} s-a calculat cu ajutorul următoarei ecuații :

$$\sigma_{i-s} = \sigma_s - \sigma_i \cos \theta.$$

Tensiunea superficială a aliajelor solide de oxizi s-a determinat aproximativ prin metoda amestecării, folosind valorile tensiunii superficiale ale oxizilor puri Al_2O_3 și SiO_2 la temperatura de 1 550°C, pe baza datelor existente [6], egale cu 955 și, respectiv 250 erg/cm².

Tensiunea interfazică și adeziunea la limita de separație a oțelului lichid cu zgură lichidă s-au determinat pe baza metodologiei descrise mai înainte [3].

REZULTATELE EXPERIENȚELOR ȘI INTERPRETAREA LOR

În figura 1 este arătată variația unghiului marginal de umectare a corindonului (*a*) și cuarțului (*b*) de către fierul pur și fierul conținînd 0,023% oxigen.

După cum se vede, configurația de echilibru a picăturii de metal (constanța unghiului de umectare) în experiențele cu corindon s-a realizat după 5—8 min.

Constanța unghiului de umectare a cuarțului de către metal s-a dovedit a fi de scurtă durată (10—15 min), ceea ce, evident, se explică prin cristalizarea, fisurarea și deformarea suprafeței suportului (lamelei).

Valorile unghiurilor de umectare a corindonului de către fier, în condițiile de echilibru au fost de 140°, iar a cuarțului de 106°. Aceste valori coincid cu datele obținute mai înainte [7].

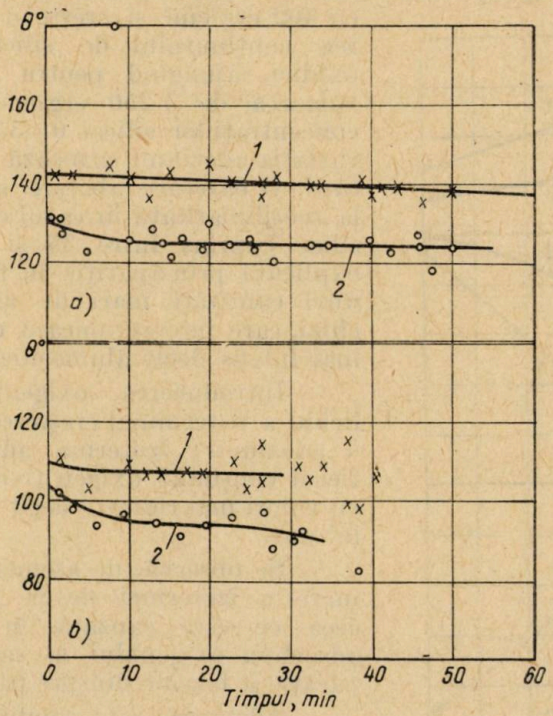


Fig. 1.— Variația în timp a unghiului marginal de umectare a corindonului (*a*) și cuarțului (*b*) de către fierul pur (curba 1) și fierul cu conținut de 0,023% oxigen (curba 2).

Mărirea conținutului de oxigen în fierul lichid pînă la 0,023% a provocat o micșorare bruscă a unghiului de umectare a corindonului și a cuarțului pînă la 126 și, respectiv, 94°. În același timp a crescut durata de obținere a constanței unghiului marginal.

Valorile unghiurilor de umectare — în condițiile de echilibru — de către fier a aliajelor solide din sistemul binar Al_2O_3—SiO_2 la temperatura de 1 550°C sînt arătate în figura 2*a*. Se vede că, o dată cu mărirea conținutului de silice în aliaje, unghiul de umectare de către fierul pur se micșorează rectiliniu și urmează legea aditivă. Abaterea de la rectiliniaritate în cazul fierului cu conținut 0,023% oxigen se explică prin adsorbția oxigenului la suprafața de separație a fazelor.

Tensiunea superficială a fierului utilizat pentru experiențe la 1 550°C a fost egală cu 1 750 erg/cm^2, iar densitatea de 7,19 g/cm^3. Mărirea con-

centraţiei de oxigen a determinat scăderea tensiunii superficiale a fierului pînă la 1 375 erg/cm² şi a densităţii pînă la 7,12 g/cm³.

Rezultatele determinării adeziunii au fost generalizate sub forma de izoterme în figura 2*b*. Adeziunea fierului pur la alumină este egală cu 402 erg/cm² şi creşte o dată cu mărirea conţinutului de silice în compuşii oxidici, ajungînd pentru cuarţ pînă la valoarea de 1 250 erg/cm². În limitele concentraţiilor silicei 0—35 şi 90—100%, variaţia adeziunii urmează regula aditivităţii. O oarecare abatere a izotermei de la rectiliniaritate în cazul conţinutului de silice cuprins între 35 şi 90°C poate fi explicată prin apariţia în fazele oxidice a unei cantităţi mari de alumosilicaţi lichizi, care interacţionează cu fierul lichid mai intens decît alumosilicaţii solizi.

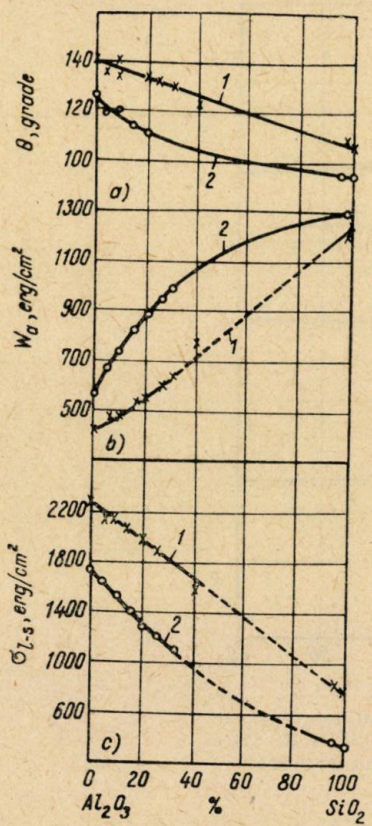


Fig. 2.— Influenţa proporţiei de silice în faza oxidică asupra proprietăţilor superficiale ale fierului pur (curba 1) şi ale fierului cu conţinut de 0,023% oxigen (curba 2):

a — asupra unghiului marginal de umectare; *b* — asupra travaliului de adeziune a metalului la oxizi, erg/cm²; *c* — asupra tensiunii interfazice a metalului la limita de separaţie cu faza oxidică, erg/cm².

Introducerea oxigenului în fierul lichid a determinat creşterea considerabilă a adeziunii; izoterma adeziunii pentru fierul conţinînd oxigen trece prin puncte cu valori mai ridicate decît în cazul fierului pur.

Se observă, de asemenea, o abatere mare a izotermei de la rectiliniaritate, ceea ce este cauzată în principal de adsorbţia oxigenului la suprafaţa de separaţie a fazelor dinspre partea metalului.

Adeziunea este condiţionată de formarea legăturilor la limita de separaţie a fazelor. Legăturile dintre fierul lichid şi oxizii solizi se realizează, în esenţă, prin ionii de oxigen din oxizi. Deoarece energia legăturii Al-O este mai mare decît a legăturii Si-O, conform calculelor [8], ionii de oxigen ai fazei oxidice, care se găsesc în coordonare cu siliciu, sînt mai activi decît ionii de oxigen legaţi de aluminiu. Din această cauză, legăturile de tipul oxizilor [Fe] — (O-Si), care se formează la limita de separaţie a fazelor cercetate, sînt mai rezistente decît legăturile de oxizi [Fe] — (O-Al). O dată cu mărirea conţinutului de SiO_2 în oxizi creşte numărul legăturilor de ordinul întîi, ceea ce constituie cauza intensificării travaliului adeziunii.

Oxigenul dizolvat în fierul lichid este adsorbit şi se găseşte la limita fazelor sub forma unor grupări de Fe-O. Valenţele nesaturate ale sili-

ciului din oxizi, la limita dintre faze, se completează și formează legăturile [Fe—O] — (Si-O). Datorită formării acestor legături suplimentare se intensifică legătura generală a fierului cu oxizii, ceea ce se manifestă prin creșterea valorii adeziunii.

Suprafața de separație între fierul pur și alumosilicații solizi se caracterizează printr-o înaltă tensiune interfazică (fig. 2*c*). σ_{s-l} pentru corindon este egală cu 2 258 erg/cm²; această valoare scade o dată cu mărirea cantității de silice în oxizi, iar la 40% SiO_2 ajunge la 1 590 erg/cm².

Valorile ridicate ale tensiunii interfazice denotă o considerabilă asimetrie a cîmpului de forțe al suprafeței de separație interfazică dintre fier și oxizii solizi. Pornind de la valoarea înaltă negativă a diferenței $\sigma_s - \sigma_{s-l}$ asimetria mare a cîmpului de forțe la limita de separație între fierul lichid și corindon a fost semnalată, de asemenea, în lucrarea [7].

Îmbogățirea fierului cu oxigen provoacă micșorarea tensiunii interfazice. Oxigenul este adsorbit pe suprafața de separație dintre faze sub forma unor grupări Fe-O. Ca urmare, se îmbunătățește asemănarea structurală a fazelor și se nivelează asimetria cîmpului de forțe.

Așadar, rezultatele expuse mai sus permit să se tragă concluzia că, o dată cu mărirea în oxizii din sistemul Al_2O_3—SiO_2 a conținutului de silice, capacitatea de umectare a oxizilor crește, iar tensiunea lor interfazică scade la limita de separație atît cu fierul pur, cît și cu fierul care conține oxigen.

Aceste concluzii apar și mai evidente la cercetarea proprietăților superficiale ale acestor oxizi la limita de separație cu oțelul lichid.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele determinării la temperatura 1 550°C a unghiului de umectare, a adeziunii și a tensiunii interfazice a oțelului lichid marca *OL*-20, la limita de separație cu oxizii solizi ai sistemului binar Al_2O_3—SiO_2 (fazele nr. 1, 2, 3 și 7) și fazele lichide de zgură (fazele nr. 4, 5 și 6). Trebuie subliniat că faza de zgură nr. 4 a fost aleasă în concordanță cu compoziția chimică a incluziunilor de oxizi, analizate după extragerea lor din oțelul dezoxidat cu ferosilico-aluminiu cu prilejul unor analize făcute special.

Tabela 1

Proprietățile superficiale ale oxizilor la limita de separație cu oțelul lichid (1 550°C)

Nr. fazelor	Compoziția chimică a oxizilor, %				θ^0	Starea fazelor	Tensiunea superficială a oxizilor $\sigma_{s(l)-g}$, erg/cm²	W, erg/cm²	Tensiunea interfazică, erg/cm²
	Al_2O_3	SiO_2	MnO	FeO					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	100				123	solidă	935	572	1664
2	90	10			112	solidă	865	812	1354
3	75	25			94	solidă	760	1210	851
4	25,6	48,2	7,7	19,5	43°40′	lichidă	634	1095	841
5		52,4	32,5	15,1	37°20′	lichidă	620	1114	807
6		30,5	64,5	5,0	35°10′	lichidă	768	1395	674
7		100			81	solidă	250	1505	46

Fazele de zgură nr. 5 şi 6, conform datelor din lucrarea [9], corespund aproximativ compoziţiei incluziunilor de silicaţi din oţel, care a fost dezoxidat la o serie de şarje la început cu ferosiliciu, apoi cu feromangan (faza nr. 5), iar într-o altă serie cu silico-mangan avînd raportul Mn : Si = 6.

Conform măsurătorilor, tensiunea superficială a oţelului lichid, din cauza impurităţilor active de suprafaţă, s-a caracterizat printr-o valoare mai mică (1 301 erg/cm²) decît a fierului pur.

Din datele tabelei rezultă că, o dată cu mărirea conţinutului de silice de la 0 la 100% în oxizii solizi, se micşorează brusc unghiul de umectare, creşte cu mult mai mult adeziunea (de 2,6 ori) şi se micşorează tensiunea interfazică (de 36 de ori) la limita de separaţie între oxizi şi oţelul lichid decît între oxizi şi fierul pur (o dată cu mărimea conţinutului de SiO_2 în oxizi pînă la 100%, adeziunea pentru fier creşte aproximativ de 2,2 ori, iar tensiunea interfazică scade doar de 7 ori).

Mai departe este caracteristic faptul că fazele de zgură nr. 5 şi 6 se caracterizează prin valori minime ale unghiului de umectare şi ale tensiunii interfazice şi printr-o adeziune mai mare la oţel în comparaţie cu ceilalţi oxizi care conţin alumină. Evident, că, dacă se are în vedere aceasta, în legătură cu procesele de dezoxidare a oţelului se poate prevedea dinainte că, în condiţii metalurgice asemănătoare, particulele produselor reacţiilor de dezoxidare, care au dimensiuni egale şi care se formează la adăugarea în oţelul lichid a aliajelor de mangan-siliciu-aluminiu, se vor elimina din metal mai repede în acele cazuri cînd ele vor fi mai bogate în alumină decît în silice sau în particule de silicat cu un conţinut mărit de silice.

Această concluzie, bazată pe rezultatele măsurării proprietăţilor interfazice ale oţelului şi oxizilor, este pe deplin confirmată prin datele unor analize minuţioase făcute în ultimul timp pentru cercetarea proceselor de dezoxidare a oţelului [10—13].

Ca exemplu pot fi luate rezultatele privind folosirea dezoxidanţilor FeSiAl [14].

Oţelul lichid marca *OL*-20, elaborat într-un cuptor de înaltă frecvenţă cu capacitatea de 50 kg cu creuzet bazic, a fost dezoxidat cu adaosuri de FeSiAl de două compoziţii, cu raportul Si : Al = 5 : 1 şi 1 : 2. Temperatura metalului înainte de dezoxidare a variat între 1 550 şi 1 600°C, iar conţinutul de oxigen în metal s-a găsit în limitele 0,019—0,024%.

Probele de metal lichid au fost luate din cuptor după adăugarea dezoxidantului (aproximativ după 30 s) şi din oţelul gata elaborat. Prin metoda chimică anodică s-a determinat apoi conţinutul şi compoziţia incluziunilor de oxizi.

Rezultatele determinării conţinutului de incluziuni în metalul gata elaborat în funcţie de varianta de dezoxidare sînt arătate în figura 3*a*. Pe grafic, variantele de dezoxidare sînt notate convenţional în concordanţă cu raportul Si : Al al dezoxidanţilor.

După cum rezultă din figură, oţelul se caracterizează printr-o impurificare minimă cu incluziuni de oxizi, în cazul dezoxidării după varianta 1 : 2, şi printr-o impurificare maximă, în cazul variantei 5 : 1.

Rezultatele analizei chimice a incluziunilor de oxizi în oțelul gata elaborat sînt arătate în fig. 3*b* și 3*c*. Se menționează că aceste incluziuni se compun din două faze : componenta de silicați și fracțiunea cu conținut mare de alumină, care se compune din spineli și oxid liber de aluminiu (așa-numita fracțiune spinel-alumină).

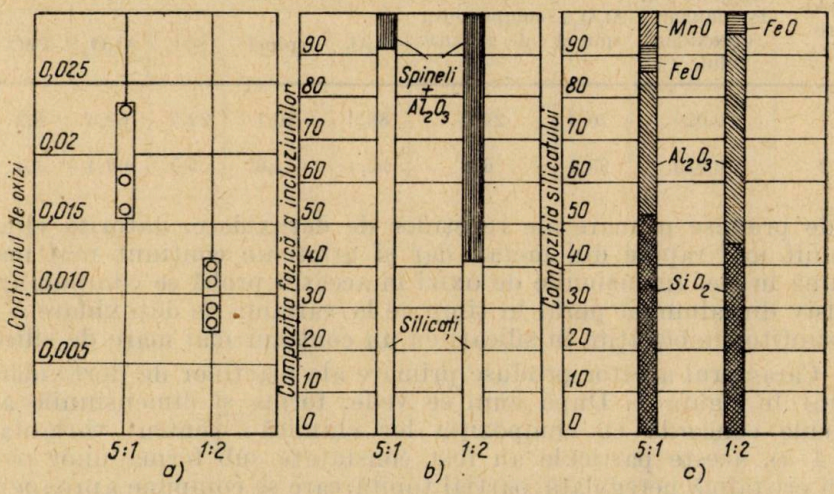


Fig. 3. — Variația conținutului incluziunilor de oxizi în oțelul elaborat (*a*), a compoziției lor fizice (*b*) și compoziției chimice a componentei de silicat (*c*) în funcție de modul de dezoxidare.

După cum se vede din figură, incluziunile de oxizi în oțelul șarjelor cu varianta de dezoxidare 1 : 2 sînt mult mai bogate în fracțiunea spinel-alumină, și componenta de silicați din ele conține mai multă alumină decît incluziunile separate din șarjele dezoxidate după varianta 5 : 1.

După cum se știe, gradul de impurificare a oțelului cu incluziuni de oxizi este determinat în mare măsură de viteza de evacuare din oțelul lichid a produselor primare ale reacțiilor de dezoxidare ce se formează în momentul introducerii în oțel a dezoxidanților. La rîndul său, viteza de separare a particulelor produselor reacțiilor de dezoxidare depinde mai ales de caracterul, de natura și de proprietățile fizico-chimice ale lor.

În tabela 2 sînt arătate rezultatele determinării conținutului și a naturii chimice a produselor primare ale reacțiilor de dezoxidare în primele probe, luate din oțel lichid aproximativ după 30 s de la adăugarea aliajelor FeSiAl. Conform datelor din tabelă, în aceste probe se observă o deosebire netă în ceea ce privește conținutul incluziunilor de oxizi în funcție de variantele de dezoxidare, cu toate că conținutul de oxigen în șarje înainte de adăugarea dezoxidanților în oțel este practic egal, după cum s-a arătat mai sus.

În același timp, din tabelă rezultă că proba de oțel dezoxidată conform variantei 1 : 2 se caracterizează nu numai printr-un conținut mai

Tabela 2

Conţinutul şi compoziţia produselor primare ale reacţiilor de dezoxidare ale oţelului

Varianta de dezoxidare	Conţinutul incluziunilor de oxizi în oţel după 30 s de la adăugarea dezoxidantului, %	Compoziţia de fază a incluziunilor		Compoziţia fracţiunii de spinel-alumină, %		Compoziţia componentei de silicaţi %			
		Al_2O_3+ spinel	componenta de silicaţi	Al_2O_3	spinel	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO
5 : 1	0,026	70,3	29,7	89,9	10,1	22,5	69,3	8,2	urme
1 : 2	0,015	93,4	6,6	95,4	4,6	5,2	93,4	1,4	urme

mic de produse primare ale reacţiilor de dezoxidare, datorită eliminării lor mult mai rapide din metal, dar şi printr-un conţinut mai mare de alumină în ele. Incluziunile de oxizi în această probă se compun aproape exclusiv din alumină pură, în timp ce la varianta de dezoxidare 5 : 1 ele sînt simţitor îmbogăţite în silicaţi cu un conţinut mai mare de silice.

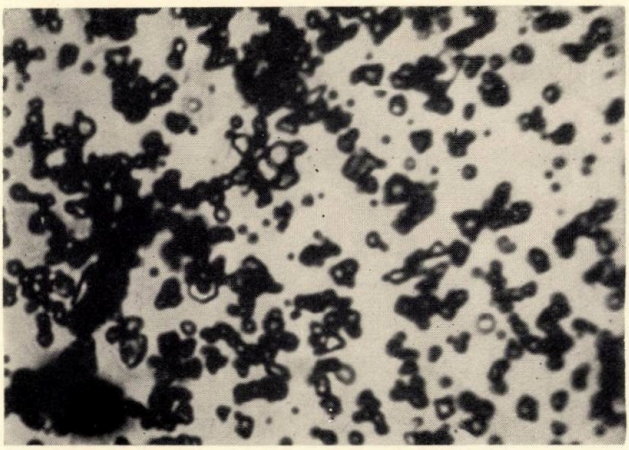
Caracterul acestor produse primare ale reacţiilor de dezoxidare este ilustrat în figura 4. După cum se vede, forma şi dimensiunile acestor particule concordă cu compoziţia lor chimică : pentru varianta 1 : 2 (fig. 4 *a*), aceste particule au fost constatate sub forma unor oxizi de formă cristalină neregulată, parţial topită, care se compune aproape exclusiv din alumină pură, iar la varianta 5 : 1 (fig. 4 *b*) aceste particule apar sub forma de globule silicaţi. Trebuie observat că în primul caz ele au dimensiuni mult mai mici decît în cazul al doilea, datorită temperaturii mai ridicate la topire. Această împrejurare permite să se afirme cu mai multă probabilitate că o evacuare rapidă din oţelul lichid a particulelor produselor primare ale reacţiilor de dezoxidare în varianta 1 : 2 trebuie explicată pornind de la legea lui Stockes nu atît prin temperatura de topire, dimensiunile şi forma lor, cît prin valoarea mică a adeziunii lor la oţelul lichid, arătată mai sus, şi tensiunea interfazică ridicată la limita de separaţie cu metalul, din cauza unui conţinut ridicat de alumină în ele.

CONCLUZII

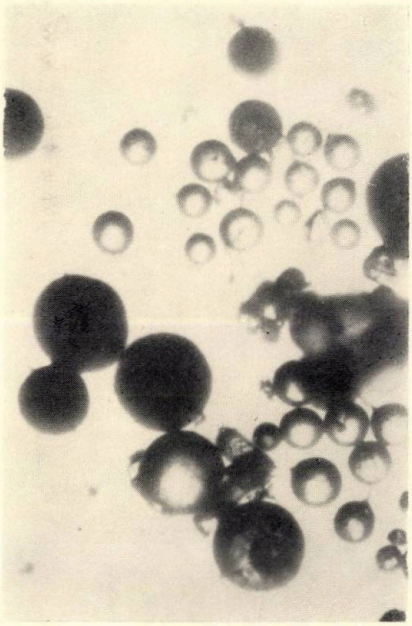
1. Au fost studiate proprietăţile superficiale ale limitelor de separaţie dintre fierul pur, fierul cu conţinut de oxigen şi oţel şi oxizii solizi ai sistemului binar Al_2O_3—SiO_2 pe deoparte şi cu incluziunile de oxizi care se formează la dezoxidarea metalului prin adăugarea FeSiAl.

2. Oxigenul din soluţia de fier lichid măreşte simţitor adeziunea şi reduce tensiunea interfazică atît la limita de separaţie dintre metal şi corindon, cît şi dintre metal şi cuarţ.

3. În comparaţie cu cuarţul, adeziunea fierului lichid la limita cu corindonul este mai scăzută, iar tensiunea interfazică este mai mare de aproximativ de 1,5 ori.



a



b

Fig. 4.— Particulele produselor primare ale reacţiilor de dezoxidare în oţelul dezoxidat după varianta 1 : 2(*a*) × 600 şi 5 : 1(*b*) × 120.

4. O dată cu mărirea conținutului de silice în oxizi crește adeziunea și se micșorează tensiunea interfazică la limita de separație dintre oxizi și fier. O variație analogă, dar mai pronunțată a acestor proprietăți se remarcă la limita de separație dintre oxizi și oțelul lichid.

5. Incluziunile de silicați de fier și mangan, care se formează în oțel la dezoxidarea lui cu ajutorul unor aliaje de mangan-siliciu, au un grad de umectare și o tensiune interfazică mai mare decît incluziunile cu conținut de alumină, produse ale reacțiilor de dezoxidare a oțelului cu ajutorul aliajelor de siliciu, mangan și alumină.

6. S-a demonstrat că se obține un oțel mai pur în cazul dezoxidării cu ajutorul unor aliaje de siliciu și aluminiu în cazurile cînd produsele primare de dezoxidare se separă în oțel sub forma unor particule îmbogățite în alumină. Eliminarea relativ mai rapidă a acestora din urmă din oțelul lichid se explică mai ales prin adeziunea mică și tensiune interfazică ridicată la limita de separație cu metalul.

Primită la redacție la 15 octombrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. A. M. Samarin, *Bazele fizico-chimice ale dezoxidării oțelului.* Moscova, Edit. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1956.
2. S. I. Popel, *Intensitatea de formare și de creștere a incluziunilor nemetalice în oțel.* Informațiile instituțiilor de învățămînt superior, seria Siderurgie, *4*, 5 — 11 (1962).
3. S. S. Mikiașvili, A. M. Samarin, L. M. Țîlev, *Tensiunea superficială și interfizică la limita de separație a fierului lichid cu topiturile din sistemul MnO-SiO-Al_2O_3.* Informațiile Acad. de Șt. U.R.S.S., ONTI, *4*, p. 57 — 61 (1957).
4. S. I. Popel, I. P. Nikitin, S. M. Ivanov, *Grafice pentru calculul tensiunii superficiale după dimensiunile picăturii,* Sverdlovsk, 1961.
5. D. V. Hantadze, *Calculul volumului picăturii culcate.* Fizica metalelor și metalurgie fizică, **15**, *3*, p. 64 — 70 (1963).
6. W. D. Kingery, *Role of surface Energies and Wetting in Metal Ceramic Sealing.* American Ceramic. Soc. Bull., **35**, *3*, 108 — 112 (1956).
7. B. V. Țarevskii, S. I. Popel, *Adeziunea fierului lichid și a feroaliajelor la oxizii solizi.* Bazele fizico-chimice de fabricație a oțelului, Edit. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1961.
8. A. A. Perminov, S. I. Popel, N. S. Smirnov, *Adeziunea topiturilor elementare de silicați la oțelurile oxidate și neoxidate.* Revista de chimie aplicată, **35**, *2*, 271 —175 (1962).
9. V. A. Mcedlișvili, A. S. Samarin, *Cercetarea dezoxidării oțelului cu silicomangan.* Edit. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1953.
10. E. Plöckinger, A. Rosseger, *Desoxydation und technologische Eigenschaften berühigten Tomasstähle.* Stahl und Eisen, 11 — 12, 701 — 714 (1957).
11. R. Rosegger, *Einfluss des Aluminiums bei der Desoxydation auf die Abscheidbarkeit der Desoxydationsprodukte.* Radex-Rundschau, 6, 292 — 305 (1958).
12. M. Wahlster, E. Plöckinger, *Untersuchungen über die Bildung und Abscheidung von Desoxydationsprodukten.* Technische Mitteilungen Krupp, **18**, *2*, 565 — 669 (1960).
13. V. A. Mcedlivșvili, A. M. Samarin, *Aprecierea comparativă a vitezelor de îndepărtare din fierul lichid a incluziunilor de oxizi care se formează la dezoxidarea oțelului cu aluminiu și siliciu.* Lucrările Institutului de metalurgie Baikov, fasc. XIV, Moscova, 1963, p. 29 — 49.
14. A. G. Gabisiani, Disertația, Tbilisi, 1964.

ASUPRA CINETICII FLOTAȚIEI CU AER DEGAJAT DIN SOLUȚIE

DE

I. HUBER-PANU

membru corespondent al Academiei R. P. R.

În mașinile de flotație folosite în practică are loc o degajare de aer din soluție, datorită variațiilor de presiune ce se produc în volumul tulburelii prin acțiunea rotorului. Această degajare de aer, deși redusă, contribuie la îmbunătățirea unora din cei mai importanți indici tehnici ai flotației. Cu toate că actualele tipuri de mașini de flotație oferă posibilități limitate de intensificare a degajării aerului din soluție, folosirea acestor posibilități merită toată atenția constructorilor de mașini de flotație.

Un interes deosebit prezintă însă problema flotației cu aer degajat din soluție, adică a flotației la care aerul necesar este asigurat, practic în totalitate, prin degajarea lui din soluție. Acest procedeu de flotație are unele caracteristici care-l deosebesc în mod esențial de procedeul obișnuit de flotație, la care introducerea aerului se face pe cale mecanică sau pneumatică. Tocmai aceste caracteristici ale procedeului îi dau posibilitatea de a realiza în mai multe cazuri rezultate superioare celor ce se obțin cu procedeul obișnuit de flotație.

În ultimul timp, flotația cu aer degajat din soluție a făcut obiectul unor cercetări [1], [2], [3] care, printre altele, au arătat superioritatea pe care această flotație o prezintă față de procedeul de flotație obișnuit la tratarea minereurilor de finețe foarte înaintată. Dacă se are în vedere importanța pentru practică chiar numai a acestui domeniu de aplicație, ea este suficientă ca să justifice un interes deosebit pentru cercetările privitoare la flotația cu aer degajat din soluție.

În cele ce urmează ne vom ocupa de cinetica procedeului de flotație cu aer degajat din soluție, luînd în considerare că acest procedeu se deosebește de procedeul de flotație obișnuit, în primul rînd, printr-o aerație

Publicat în „Rev. roum. sci.-techn.-Métallurgie", 1965, nr. 1.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 1, p. 89—103, București, 1965

cu totul diferită. Relaţiile pe care le vom stabili privesc deopotrivă cinetica celor două metode de realizare a flotaţiei cu aer degajat din soluţie, adică atît metoda cu vacuum, cînd tulbureala este în prealabil saturată cu aer la presiunea atmosferică, iar flotaţia are loc la o presiune mai mică decît cea atmosferică, cît şi metoda cu presiune, cînd tulbureala este saturată cu aer la o presiune ridicată, iar flotaţia se desfăşoară apoi la presiunea atmosferică. Relaţiile ce se vor stabili împreună cu unele rezultate experimentale vor fi folosite pentru a pune în evidenţă cîteva aspecte caracteristice ale flotaţiei cu aer degajat din soluţie, precum şi pentru a se trage unele concluzii privind această flotaţie în comparaţie cu flotaţia obişnuită.

STABILIREA ECUAŢIILOR CINETICII FLOTAŢIEI CU AER DEGAJAT DIN SOLUŢIE

La flotaţia cu aer degajat din soluţie, pentru ca o particulă minerală să floteze trebuie ca pe suprafaţa ei să se precipite, din aerul dizolvat în tulbureală, o cantitate suficientă pentru a forma una sau mai multe bule de aer care să asigure ridicarea particulei în spumă şi colectarea ei în concentrat. Degajarea aerului din tulbureală are loc realizîndu-se o soluţie suprasaturată cu aer prin producerea unei căderi de presiune deasupra tulburelii. Vom admite că viteza de degajare a aerului din soluţie este proporţională cu gradul de suprasaturaţie a tulburelii, deci cu căderea de presiune $p_1 - p_2$ realizată. Evident că viteza scade pe măsura degajării aerului din soluţie. Ca urmare, viteza w_a de degajare a aerului în Ncm^3 pe cm^3 de apă şi secundă se poate exprima prin :

$$w_a = K_a (p_1 - p_2) f(t), \tag{1}$$

unde $f(t)$ este o funcţie descrescătoare cu timpul şi K_a o constantă. Într-o lucrare anterioară [3], admiţînd că rămîn constante temperatura tulburelii, intensitatea ei de agitare, concentraţia fazei solide şi hidrofobia acesteia, am stabilit că, în condiţiile unei suprasaturaţii cu aer create prin producerea unei căderi de presiune $p_1 - p_2$, viteza de degajare a aerului din apă este

$$w_a = K_a (p_1 - p_2)\, a\, e^{-at}. \tag{2}$$

În această relaţie, a este o constantă care depinde de intensitatea de agitare a tulburelii, de prezenţa fazei solide şi de viteza de difuziune a azotului şi a oxigenului în apă, iar K_a se exprimă prin

$$K_a = \beta_N v_N + \beta_0 v_0, \tag{3}$$

unde β_N şi β_0 sînt constantele din legea lui Henry corespunzătoare azotului şi oxigenului, iar v_N şi v_0 volumele medii pe care le ocupă aceste gaze ca componenţi ai aerului.

În condiţiile din flotaţie unde în apă se găsesc mai multe faze solide, degajarea aerului se face în cea mai mare parte pe suprafeţele solide hidro-

fobe. Dacă se compară lucrul necesar formării unei bule de aer în faza lichidă cu acela necesar apariției aceleiași bule pe o suprafață solidă, se constată că cu cît suprafața solidă e mai hidrofobă (are un unghi de contact mai mare), cu atît lucrul necesar în cazul al doilea este mai mic decît în primul caz. Rezultă, așadar, că probabilitatea apariției bulei pe o suprafață solidă e cu atît mai mare, cu cît aceasta e mai hidrofobă. Aceste deducții teoretice au fost confirmate de experiențele făcute de Klassen [2], care au arătat că cu cît suprafața solidă este mai hidrofobă, cu atît se formează pe ea mai repede un număr mai mare de bule de aer cu un diametru mai mare.

Pentru flotația unei particule minerale, tot atît de importantă ca apariția pe suprafața ei a uneia sau a mai multor bule de aer este și persistența contactului între bule și particulă sub acțiunea forțelor de desprindere (gravitație, forțe de inerție provocate de agitația tulburelii, forțe de frecare) pînă la colectarea complexului bulă-particulă în concentrat. Se poate arăta că energia de adeziune λ a particulei la bula de aer pe unitatea de suprafață de contact este

$$\lambda = 2\,\sigma_{lg}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

unde θ este unghiul de contact al particulei și σ_{lg} tensiunea la suprafața de separație lichid-gaz. Din relația precedentă se vede că persistența aderiunii particulei la bula de aer este, ca și apariția bulei pe suprafața particulei, condiționată de o hidrofobie suficientă a particulei (un unghi de contact suficient de mare).

Spre deosebire de flotația obișnuită (cu introducere mecanică sau pneumatică a aerului), care este condiționată de ciocnirea particulelor minerale cu bulele de aer, la flotația de care ne ocupăm aceste ciocniri nu mai sînt necesare, în schimb mărimea suprafeței solide hidrofobe a substanței ce dorim a flota este deosebit de importantă pentru flotația ei. De aceea pentru studiul cineticii cu flotația cu aer precipitat din soluție vom lua în considerare această mărime.

Vom nota cu s_0 suprafața pe care o au particulele de mineral util dintr-o clasă granulometrică oarecare a materialului (particule de mărimi apropiate) și care se găsesc în unitatea de volum de tulbureală din celula de flotație în momentul începerii flotației (în cm^2/cm^3). Fie s suprafața particulelor de mineral util din aceeași clasă granulometrică care au flotat din unitatea de volum de tulbureală într-un interval de timp t (în cm^2/cm^3).

Adeseori o parte din substanța utilă din materialul ce se flotează se găsește sub formă de grăunți neflotabili din diferite cauze (dezasociere incompletă a substanței utile, puternică alterare a suprafeței unor particule etc.). Pentru a ține seama de această situație vom nota cu ψ raportul dintre suprafața s_0 a particulelor de substanță utilă flotabile și suprafața s'_0 a tuturor particulelor de substanță utilă (flotabile și neflotabile) care se găsesc inițial în clasa granulometrică considerată. Raportul ψ este o caracteristică a materialului tratat, importantă pentru rezultatele ce se pot obține la flotația lui.

Notăm cu φ proporţia din cantitatea de aer degajată din soluţie care se fixează pe suprafaţa particulelor de substanţă utilă din clasa granulometrică considerată. Mărimea φ depinde de proprietăţile superficiale ale substanţei utile determinante pentru formarea bulelor de aer pe suprafaţa particulelor de substanţă utilă. Prin acţiunea unui regim potrivit de reactivi, φ atinge o valoare ridicată. Această valoare creşte o dată cu creşterea unghiului de contact, adică cu hidrofobia mineralului respectiv.

Presupunem că în timpul flotaţiei temperatura presiunea şi condiţiile de agitare a tulburelii rămîn constante.

Din relaţia (1) deducem cantitatea de aer dA, degajată din soluţie, care se fixează în timpul dt pe suprafaţa particulelor de substanţă utilă din clasa granulometrică considerată în unitatea de volum de tulbureală :

$$dA = \varkappa \varphi K_a (p_1 - p_2) f(t)\, dt.$$

Am presupus că φ are aceeaşi valoare pentru toate particulele de substanţă utilă şi am notat cu $\varkappa$ raportul dintre volumul de apă şi volumul de tulbureală în celula de flotaţie.

Suprafaţa ds (în cm^2/cm^3 de tulbureală) a particulelor de substanţă utilă din clasa granulometrică considerată care floteză în timpul dt este proporţională cu suprafaţa $(s_0 - s)$ a tuturor particulelor din clasa considerată existente în acel moment într-un cm^3 de tulbureală şi cu cantitatea dA de aer care se fixează în acelaşi interval de timp pe suprafaţa particulelor mai sus menţionate, adică putem scrie :

$$ds = h \varkappa \varphi K_a (p_1 - p_2) (s_0 - s) f(t)\, dt, \tag{4}$$

unde h este un coeficient de proporţionalitate.

În fiecare clasă granulometrică materialul putînd fi considerat monodispers, extracţia de substanţă utilă pentru clasa granulometrică considerată realizată în timpul t este

$$m_\varphi = \psi \frac{s}{s_0} \cdot \tag{5}$$

Făcînd notaţia

$$k = h \varkappa \varphi K_a (p_1 - p_2) \tag{6}$$

din relaţia (4), deducem viteza de flotaţie w_φ :

$$w_\varphi = \frac{dm_\varphi}{dt} = k (\psi - m_\varphi) f(t). \tag{7}$$

Dacă admitem că φ are aceeaşi valoare pentru toate particulele de mineral util flotabile din clasa granulometrică considerată, k este o constantă, şi prin integrarea ecuaţiei (7) obţinem ecuaţia extracţiei de substanţă utilă :

$$m_\varphi = \psi (1 - e^{-kF_0(t)}), \tag{8}$$

unde

$$F_0(t) = \int_0^t f(t)\, dt. \tag{9}$$

Din (7) și (8) rezultă pentru viteza de flotație expresia

$$w_\varphi = \psi k f(t) e^{-kF_0(t)}. \quad (10)$$

Presupunerea făcută că φ are aceeași valoare pentru toate particulele de substanță utilă flotabile poate să nu corespundă realității în toate cazurile. Într-adevăr, proprietățile superficiale, printre care și hidrofobia particulelor de aceeași specie minerală, nu pot fi, în multe cazuri, considerate identice, datorită neomogenității suprafeței. Această neomogenitate se datorește existenței a numeroase fisuri de diferite forme și mărimi pe suprafața particulelor, numeroaselor microdefecte din rețeaua cristalină, prezenței unor impurități pe suprafața particulelor, precum și gradului diferit de alterare. Trebuie adăugat că prin măcinare nu se realizează o dezasociere completă a diferitelor minerale și, chiar dacă s-ar realiza o dezasociere completă, suprafețele particulelor aceluiași mineral nu au proprietăți superficiale identice, căci la măcinare separarea particulelor nu se face exact după planurile de clivaj. Neomogenitatea suprafeței influențează mult procesul de fixare a reactivilor la suprafața particulelor și, ca urmare, face ca hidrofobia și celelalte proprietăți superficiale de care depinde formarea bulelor de aer suprafața particulelor să nu fie aceleași pentru toate particulele de aceeași specie minerală. De aceea și valorile corespunzătoare ale lui φ sînt diferite.

În cazul general cînd φ nu are aceeași valoare pentru toate particulele de substanță utilă, formulele (8) și (10) își păstrează valabilitate numai pentru acele particule cărora le corespunde aceeași valoare a lui φ.

Pentru a stabili ecuațiile cineticii flotației considerînd cazul cînd φ nu e constant, notăm cu $f(\varphi)$ funcția de frecvență după variabila φ a particulelor de substanță utilă flotabile, existente în număr z_0 la începutul flotației în clasa granulometrică considerată. Presupunînd o distribuție continuă a variabilei φ, extracția m de substanță utilă realizată în timpul t, corespunzătoare clasei granulometrice considerate, este

$$m = \frac{1}{z_0} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} m_\varphi f(\varphi) \, d\varphi,$$

unde φ_1 și φ_2 sînt valorile extreme ale lui φ, iar m_φ extracția de substanță utilă corespunzătoare particulelor avînd același φ, pe care, fiind dată de relația (8), o putem scrie :

$$m = \frac{\psi}{z_0} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (1 - e^{-kF_0(t)}) f(\varphi) \, d\varphi. \quad (11)$$

Viteza de flotație w se obține derivînd în raport cu timpul ecuația precedentă :

$$w = \frac{\psi}{z_0} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} k f(t) e^{-kF_0(t)} f(\varphi) \, d\varphi. \quad (12)$$

Ecuaţiile (11) şi (12) au un caracter general. Ele permit să se obţină ecuaţiile extracţiei de substanţă utilă şi vitezei de flotaţie corespunzătoare funcţiei de frecvenţă ce se consideră că exprimă mai corect realitatea. Considerăm că în multe cazuri se poate admite că frecvenţa variabilei φ se menţine constantă între valorile φ_1 şi φ_2. Ţinînd totodată seama de relaţia (2), din care rezultă

$$f(t) = a\, e^{-at},$$
$$F_0(t) = 1 - e^{-at}, \tag{13}$$

şi făcînd notaţia

$$c = h \varkappa K_a (p_1 - p_2)\ (1 - e^{-at}), \tag{14}$$

ecuaţia (11) devine

$$m = \frac{\psi}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (1 - e^{-c\varphi})\, d\varphi.$$

Efectuînd integrarea, obţinem

$$m = \psi \left[1 - \frac{e^{-k_1(1-e^{-at})} - e^{-k_2(1-e^{-at})}}{(k_2 - k_1)\ (1 - e^{-at})} \right], \tag{15}$$

unde

$$k_1 = h \varkappa \varphi_1 K_a (p_1 - p_2) \qquad k_2 = h \varkappa \varphi_2 K_a (p_1 - p_2). \tag{16}$$

Dacă admitem că există particule de substanţă utilă a căror hidrofobie este insuficientă pentru ca ele să floteze, ceea ce revine a admite că φ variază între 0 şi o valoare oarecare φ_i, relaţia (15) devine

$$m = \psi \left[1 - \frac{1 - e^{-k_i(1-e^{-at})}}{k_i\ (1 - e^{-at})} \right], \tag{17}$$

unde

$$k_i = h \varkappa \varphi_i K_a (p_1 - p_2). \tag{18}$$

Ecuaţia vitezei de flotaţie rezultă din ecuaţia (12):

$$w = \frac{\psi\, a\, e^{-at}}{k_i\ (1 - e^{-at})^2} \left[1 - [1 + k_i\ (1 - e^{-at})]\, e^{-k_i(1-e^{-at})} \right]. \tag{19}$$

În cazul cînd φ are aceeaşi valoare pentru toate particulele de mineral util din clasa granulometrică considerată, din ecuaţiile (8), (10) şi (13) rezultă:

$$m = \psi\, (1 - e^{-k(1-e^{-at})}) \tag{20}$$

şi

$$w = \psi\, k\, a\, e^{-at-k(1-e^{-at})}. \tag{21}$$

Ecuaţia (15) are patru constante, în timp ce ecuaţiile (17), (19), (20) şi (21) au numai trei constante.

Curbele care reprezintă ecuațiile extracției de substanță utilă admit asimptote, și anume curba corespunzătoare ecuației (17) asimptota

$$m = \psi\left(1 - \frac{1 - e^{-k_i}}{k_i}\right), \tag{22}$$

iar curba corespunzătoare ecuației (20) asimptota

$$m = \psi\,(1 - e^{-k}). \tag{23}$$

Acestea sînt extracțiile de substanță utilă maxime, corespunzătoare unui timp de flotație infinit.

Din ecuațiile (19) și (21) se deduce că viteza de flotație scade continuu către zero, curbele reprezentînd aceste ecuații fiind asimptote la axa absciselor.

Un criteriu pentru aprecierea atît a vitezei de flotație, cît și a flotabilității mineralelor este valoarea produsului $\psi\, k$, respectiv $\psi\, k_i$. Cu cît valoarea acestui produs este mai mare, cu atît flotația este mai rapidă și flotabilitatea mineralului mai mare. Pentru aprecierea vitezei de flotație se poate folosi și viteza inițială de flotație, care, în cazul cînd φ este același pentru toate particulele de substanță utilă, are valoarea

$$w_0 = a\,\psi\,k. \tag{24}$$

În cazul cînd φ e diferit, viteza inițială de flotație este

$$w_0 = \frac{1}{2}\,a\,\psi\,k_i. \tag{25}$$

Pentru verificarea experimentală a formulelor de mai sus se pot folosi rezultatele experiențelor de flotație cu aer degajat din soluție executate în condiții de flux continuu, folosind o celulă de flotație de laborator.

Întrucît formulele de mai sus au fost stabilite pentru flotație discontinuă, verificarea lor cu datele experiențelor executate în flux continuu și regim permanent nu se poate face direct, ci prin intermediul formulelor corespunzătoare acestor din urmă condiții, stabilite pe baza acelorași ipoteze.

În cazul cînd se presupune că φ are aceeași valoare pentru toate particulele de substanță utilă dintr-o clasă granulometrică, adică în domeniul de valabilitate a formulelor (20) și (21), făcînd aceleași ipoteze ca și la stabilirea acestor formule, s-a dedus [3] că extracția m_1 de substanță utilă pentru o clasă granulometrică realizată într-o celulă funcționînd în flux continuu și regim permanent se exprimă prin

$$m_1 = \psi\,\frac{k(1 - e^{-at_1})}{1 + k(1 - e^{-at_1})}, \tag{26}$$

unde constantele ψ, a și k au aceleași semnificații ca în formulele precedente, iar t_1 este durata medie de ședere a tulburelii în celula de flotație.

Formula precedentă corespunde deci pentru funcționarea în flux continuu formulei (20).

În cazul cînd la diferitele particule de substanță utilă (chiar dacă ele aparțin aceleiași clase granulometrice) a materialului de alimentare a flotației corespund valori diferite ale lui φ, extracția de substanță utilă pentru o clasă granulometrică, realizată într-o celulă funcționînd cu flux continuu și regim permanent, este :

$$m_1 = \frac{1}{z_0} \int_0^{\varphi_i} m_\varphi f(\varphi)\, d\varphi,$$

unde z_0 este numărul de particule de substanță utilă existente în clasa granulometrică considerată a materialului de alimentare, $f(\varphi)$ funcția de frecvență a acestor particule, φ_i valoarea maximă a lui φ și m_φ extracția de substanță utilă corespunzătoare particulelor avînd același φ, dată de relația (26). Făcînd aceeași ipoteză pentru funcția de frecvență $f(\varphi)$ ca și la stabilirea formulei (17) și notînd

$$c_1 = h \varkappa K_a (p_1 - p_2)\ (1 - e^{-at_1}), \tag{27}$$

deducem :

$$m_1 = \frac{\psi}{\varphi_i} \int_0^{\varphi_i} \frac{c_1 \varphi}{1 + c_1 \varphi} d\varphi$$

sau

$$m_1 = \left[1 - \frac{\ln\left[1 + k_i (1 - e^{-at_1})\right]}{k_i (1 - e^{-at_1})}\right]. \tag{28}$$

Aceasta este formula pentru funcționare în flux continuu, corespunzătoare formulei (17). Ca urmare a deducțiilor de mai sus, rezultă că, în cazul cînd datele experimentale vor verifica exactitatea uneia din formulele (26) sau (28), va fi implicit verificată și formula corespunzătoare (20), respectiv (17).

Experiențe de flotație continuă cu aer de degajat din soluție executate cu amestecuri sintetice într-o celulă de flotație de laborator [3] la diferite căderi de presiune, durate de ședere a tulburelii în celulă și rapoarte lichid : solid ale tulburelii au verificat bine formula (26) și, prin urmare, totodată și formula (20). Experiențele executate [3] au mai arătat că aceste formule sînt bine verificate de datele experimentale și în cazul cînd sînt folosite pentru material polidispers.

Sînt necesare de executat experiențe cu mai multe materiale pentru a constata în care cazuri formula (28), respectiv (17) dă rezultate mai exacte.

UNELE DEDUCȚII PRIVITOARE LA FLOTAȚIA PRIN PRECIPITARE A AERULUI

Pentru a compara din punct de vedere cinetic flotația cu aer degajat din soluție cu flotația obișnuită, s-au aplicat formulele stabilite mai sus, folosind rezultatele experiențelor executate dintr-o celulă de flotație

de laborator adaptată pentru funcționare continuă sub vacuum. Celula, al cărei rotor funcționa cu 100 rot/min, se afla sub vacuum și era alimentată în mod continuu cu tulbureală dintr-un vas de condiționare aflat la presiunea atmosferică, în care tulbureala era agitată pînă la saturația ei cu aer dizolvat. Experiențele au fost executate la trei viduri diferite, 718, 531 și 406 mm col. Hg, în fiecare caz la mai multe durate de rămînere a tulburelii în celulă, reglate prin acționare asupra debitului de alimentare cu tulbureală. În toate cazurile s-au menținut constante toate celelalte condiții de lucru.

Materialul de alimentare a constat dintr-un amestec sintetic de galenă și cuarț, conținînd 16,3% Pb, măcinat în întregime sub 30μ, circa 48% fiind mai mic de 10 μ.

Pe baza datelor experimentale (tabela 1) corespunzătoare la două durate de rămînere a tulburelii în celula de flotație, s-au determinat pentru fiecare serie de experiențe efectuate la același vacuum, constantele a și k ale ecuației (26). Avînd în vedere materialul dezasociat cu care s-a lucrat, s-a considerat $\psi = 1$. Folosind apoi ecuația (26), s-au calculat extracțiile de Pb corespunzătoare diferitelor durate de rămînere a tulburelii în celulă, găsindu-se valori apropiate de cele experimentale, diferențele fiind de același ordin de mărime cu cele găsite într-o lucrare anterioară [3] privitoare la verificarea aceleiași ecuații.

Tabela 1

Flotația continuă la diferite viduri a materialului < 30 μ

Vacuum mm col. Hg	Timp de ședere s	Extracția m %		Constantele ecuațiilor (26), (20), (21)		
		Experimental	Calculat	ψ	k	a
718	21	76,10	75,00	1,00	8,78	0,02
	31	81,00	80,25			
	59	86,00	86,00			
	100	88,90	88,40			
	150	89,35	89,35			
531	21	70,20	69,10	1,00	6,5	0,02
	31	75,80	75,00			
	59	81,90	81,90			
	100	85,10	84,88			
	150	86,00	86,00			
406	21	63,80	62,80	1,00	4,96	0,02
	31	70,50	69,60			
	59	77,50	77,50			
	100	81,60	81,16			
	150	82,60	82,60			

Constatîndu-se astfel că ecuația (26) este verificată de datele experimentale, rezultă că pentru flotația discontinuă sub același vacuum sînt valabile ecuațiile (20) și (21) dacă se ia pentru constantele acestor

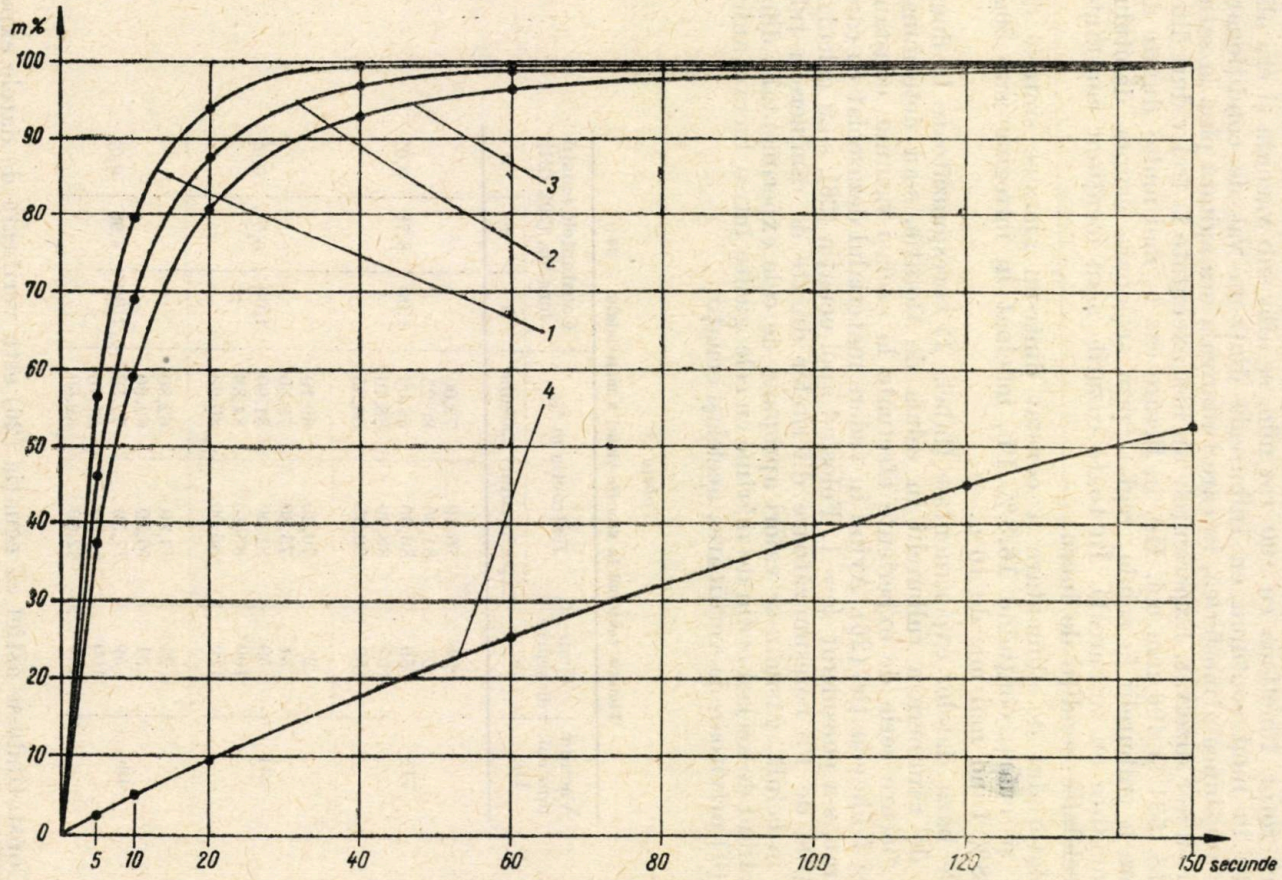


Fig. 1. — Curbele extracției de metal în funcție de timp pentru amestec galenă cu cuarț $< 30\mu$, flotat la :

1 — vacuum de 718 mm Hg ; *2* — vacuum de 531 mm Hg ; *3* — vacuum de 406 mm Hg ; *4* — presiune atmosferică.

ecuații valorile constantelor ecuației (26). Introducînd în ecuațiile (20) și (21) valorile constantelor date în tabela 1, determinate experimental pentru fiecare din cele trei viduri, se obțin ecuațiile cineticii flotațiilor la vidurile respective. În figura 1 sînt trasate curbele reprezentînd ecuațiile (20) corespunzătoare celor trei viduri la care s-a lucrat.

Pentru comparație s-a determinat și curba cineticii flotației la presiune atmosferică pentru același material și aceleași condiții de lucru (regim de reactivi, raport lichid : solid, temperatură etc.). În acest scop s-a folosit aceeași celulă de flotație, care însă, spre deosebire de cazul flotației sub vacuum, a funcționat la o turație a rotorului de 1 900 rot/min și cu un debit de aer de 2,5 dm^3/dm^3 min, întrucît prin încercări prealabile s-a constatat că aceste condiții asigură o aerație optimă și cele mai bune rezultate ale flotației.

Concentratul a fost colectat fracționat, la început la intervale de timp scurte și apoi mai lungi, ceea ce a permis să se obțină datele necesare pentru a se trasa curba respectivă din figura 1. Întrucît valorile extracției m de plumb determinate experimental (tabela 2) pentru diferitele durate de flotație t introduse în expresia

$$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - m} = K \tag{29}$$

dau pentru K valori apropiate, cuprinse între 0,0048 și 0,0051 (tabela 2), se poate admite că ecuația

$$m = 1 - e^{-Kt}, \tag{30}$$

în care $K = 0{,}005$ reprezintă cinetica flotației la presiune atmosferică și corespunde curbei trasate în figura 1.

Tabela 2

Valorile constantei K [1] la flotația la presiune atmosferică

Timpul s	Material < 30μ		Clasa 70 — 100 μ		Clasa 100 — 150μ	
	Extracția m %	K s^{-1}	Extracția m %	K s^{-1}	Extracția m %	K s^{-1}
60	25,10	0,0048	69,90	0,020	73,28	0,022
90	35,60	0,0049	87,10	0,023	88,40	0,024
120	45,12	0,0050	90,90	0,020	92,85	0,022
150	52,76	0,0050	93,30	0,018	95,05	0,020
180	60,05	0,0051	95,30	0,017	96,75	0,019
600	95,30	0,0051	—	—	—	—

[1] Constanta K este calculată cu formula (29) pe baza datelor experimentale.

O altă serie de experiențe s-a executat cu clasele granulometrice 70—100 și 100—150 μ ale aceluiași amestec sintetic de galenă și cuarț. Cu fiecare din aceste clase granulometrice s-au executat flotații în flux continuu la un vid de 718 mm col. Hg, procedîndu-se ca în modul arătat

mai sus pentru materialul mai mic de 30μ. Constantele a şi k ale ecuaţiei (26), determinate pe baza datelor experimentale, sînt trecute în tabela 3. Constatîndu-se, ca şi în cazul precedent, că această ecuaţie e verificată de celelalte date experimentale (care n-au fost folosite la determinarea constantelor), valorile constantelor a şi k au fost introduse în ecuaţia (20) pentru a obţine ecuaţia cineticii flotaţiei discontinue la vacuumul de 718 mm col. Hg. În figura 2 sînt trasate curbele reprezentînd ecuaţiile (20) corespunzătoare claselor granulometrice 70 — 100 şi 100 — 150 μ.

Tabela 3

Flotaţia continuă la un vacuum de 718 mm col. Hg

Timp de şedere s	Clasa 70 — 100μ					Clasa 100 — 150μ				
	Extracţia m%		Constantele ecuaţiilor (26), (20) şi (21)			Extracţia m%		Constantele ecuaţiilor (26), (20) (21)		
	Experimental	Calculat	ψ	k	a	Experimental	Calculat	ψ	k	a
21	76,40	75,20				77,80	76,70			
31	81,20	80,60				82,20	81,50			
59	86,10	86,10	1,00	8,92	0,02	86,80	86,80	1,00	9,47	0,02
100	89,00	88,50				89,60	89,20			
150	89,30	89,30				90,00	90,00			

Pentru aceleaşi clase granulometrice s-au determinat şi curbele cineticii flotaţiei la presiune atmosferică, folosind aceeaşi celulă de flotaţie, aceleaşi condiţii de lucru şi colectînd concentratul fracţionat, la mai multe intervale de timp. Pe baza datelor experimentale (tabela 2) s-au trasat curbele din figura 2, care corespund ecuaţiei (30), în care $K = 0{,}020$ pentru clasa granulometrică 70—100 μ şi $K = 0{,}022$ pentru clasa granulometrică 100—150 μ, deoarece datele experimentale introduse în expresia (29) au dat pentru K valori apropiate cuprinse între 0,017 şi 0,023 în cazul clasei 70—100 μ şi valori cuprinse între 0,019 şi 0,024 în cazul clasei 100—150 μ (tabela 2).

Pentru comparaţie, în figura 2 s-au trecut şi curbele reprezentînd cinetica flotaţiei la presiune atmosferică şi la un vacuum de 718 mm col. Hg, determinate mai înainte pentru materialul mai mic de 30 μ.

Rezultatele obţinute mai sus şi curbele din figurile 1 şi 2 pun în evidenţă faptul că flotaţia cu aer degajat din soluţie decurge cu o viteză mai mare decît flotaţia obişnuită, cu alte cuvinte aceeaşi extracţie de substanţă utilă poate fi realizată după un timp de flotaţie mai scurt. Pînă la un anumit vacuum, viteza de flotaţie e cu atît mai mare cu cît căderea de presiune produsă e mai mare. De aici rezultă că flotaţia cu aer degajat din soluţie oferă posibilitatea de a regla viteza de flotaţie variind căderea de presiune realizată. Pe aceeaşi cale se poate regla şi mărimea bulelor de aer, căci acestea sînt cu atît mai mari cu cît căderea de presiune realizată este mai mare.

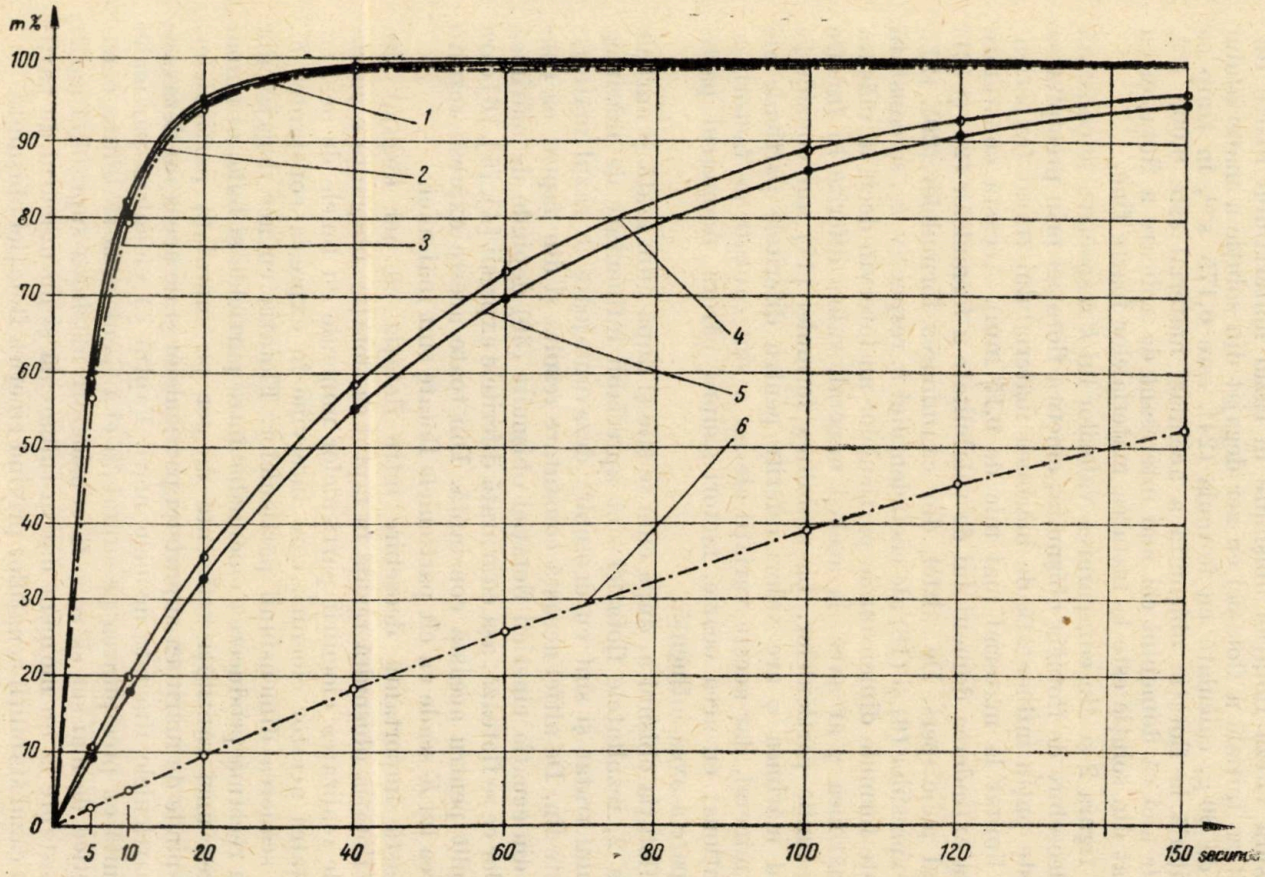


Fig. 2. — Curbele extracției de metal în funcție de timp pentru amestecuri de galenă cu cuarț de diferite dimensiuni flotate la diferite presiuni:

1 – clasa 100 – 150μ flotată la vacuum de 718 mm Hg; *2* – clasa 70 – 100 μ flotată la vacuum de 718 mm Hg; *3* – clasa < 30 μ flotată la vacuum de 718 mm Hg; *4* – clasa 100 – 150μ flotată la presiunea atmosferică; *5* – clasa 70 – 100 μ flotată la presiunea atmosferică; *6* – clasa < 30 μ flotată la presiunea atmosferică.

Viteza de flotaţie cu aer degajat din soluţie depăşeşte în cea mai mare măsură viteza flotaţiei obişnuite în cazul materialului foarte fin. Astfel, viteza iniţială a flotaţiei cu aer degajat din soluţie a materialului mai mic de 30 μ, calculată cu formula (24), este 0,175 s^{-1}, în timp ce viteza iniţială la flotaţia obişnuită a aceluiaşi material este 0,005 s^{-1}. Rezultă de aici că domeniul cel mai interesant de aplicare a flotaţiei cu aer degajat din soluţie este la tratarea materialelor foarte fine.

Din figura 2 şi din compararea valorilor lui k respective se constată că, spre deosebire de flotaţia obişnuită, cinetica flotaţiei prin precipitarea aerului este puţin influenţată de mărimea materialului tratat (experienţele s-au limitat la material mai mic de 0,15 mm). Această constatare conduce la extinderea domeniului de valabilitate a formulelor (20) şi (21) la material polidispers. De altfel, din examinarea formulelor (20), (21), (17) şi a expresiilor (6) şi (18) ale coeficientului k, respectiv k_i, se constată că în aceste formule dimensiunile particulelor nu intervin decît în măsura în care mărimea φ ar avea, la acelaşi mineral, valori diferite în funcţie de dimensiunile particulelor. La stabilirea formulei (17) am considerat cazul cînd mărimea φ are valori diferite pentru diferitele particule ale aceluiaşi mineral, dar aceste variaţii ale lui φ sînt cauzate de factorii ce i-am menţionat cu acea ocazie, factori asupra cărora diametrul particulei nu pare a avea influenţă.

La flotaţia obişnuită, după cum se ştie şi după cum arată şi curbele din figura 2, rezultatele flotaţiei sînt apreciabil influenţate de mărimea materialului tratat şi sînt cu deosebire dezavantajoase în cazul materialului foarte fin. De altfel această constatare rezultă şi din faptul că constanta K din ecuaţia cineticii flotaţiei obişnuite (30) depinde de mărimea particulelor ce se flotează, aşa cum arată diferitele expresii [4], [5], [6] care s-au stabilit pentru această constantă. Din toate aceste expresii rezultă că valoarea lui K scade cu cît particulele flotate sînt mai mici.

Această importantă deosebire între flotaţia cu aer degajat din soluţie şi flotaţia obişnuită rezidă în faptul că flotaţia obişnuită e condiţionată de realizarea ciocnirii particulelor minerale cu bulele de aer, iar probabilitatea acestor ciocniri, care intervine în expresia constantei K, scade cu scăderea dimensiunii particulelor. Flotaţia cu aer degajat din soluţie nu reclamă producerea ciocnirilor între particule şi bule, ci numai precipitarea unei cantităţi suficiente de aer pe suprafaţa particulelor, ceea ce depinde de mărimea suprafeţei particulelor şi de aceea nu dezavantajează particulele fine faţă de cele mari. Faptul că ciocnirea particulei este înlocuită cu precipitarea pe suprafaţa ei a făcut ca la stabilirea ecuaţiilor cinetice de mai sus să se ia în considerare mărimea suprafeţei particulelor existente la un moment dat în tulbureală şi nu numărul de particule, ca în cazul stabilirii ecuaţiilor privind cinetica flotaţiei obişnuite.

Primită la redacţie la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. В.И. КЛАССЕН, Н.Ф. МЕЩЕРЯКОВ, *Обогащение полезных ископаемых*. Изд. АН СССР, Москва, 1960, 53—59.
2. V. I. KLASSEN, International Mineral Processing Congr., London, 1960; I.M.M., London, 1960, 309 — 322.
3. I. HUBER PANU, C. PANDELESCU, A. PROTOPOPESCU, Revue Roumaine des Sciences Techniques Série de Métallurgie, Acad. R. P. R., **9**, *2* (1964).
4. I. HUBER PANU, Comunicările Acad. R.P.R., **6**, *1*, 115 — 122 (1956).
5. K. L. SUTHERLAND, I. W. WARK, *Principles of Flotation*. Ed. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1955.
6. О.С. БОГДАНОВ, ПОДНЕК, ХЕИМАН, ИАНИС, *Вопросы теории и технологии флотации*, Ленинград, 1959.

INFLUENŢA pH-ULUI ASUPRA CINETICII DIZOLVĂRII Au ÎN SOLUŢII DE CIANURĂ [1])

DE

ANATOLIE PAVEL BODIU

Candidat în ştiinţe tehnice

Trustul minier, Baia Mare

Cinetica procesului de dizolvare a Au în soluţii de cianură este determinată de variaţia extracţiei în metal cu timpul de cianurare, adică

$$w = \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} \cdot \qquad (1)$$

Într-o lucrare precedentă [1] au fost stabilite noi condiţii de desfăşurare a procesului de cianurare, a cărui durată a fost scurtată de aproximativ 40—50 de ori. Într-o altă lucrare [2], autorul prezentului articol, prin folosirea valorilor limită a factorilor de influenţă ai procesului şi a unor condiţii speciale de aeraţie şi agitaţie, realizează reduceri ale timpului de cianurare şi mai mari. În aceeaşi lucrare sînt arătate şi considerentele teoretice care au condus la obţinerea acestor rezultate.

Articolul de faţă urmăreşte să elucideze doar un aspect al problemei, şi anume în ce măsură pH-ul şi natura adaosului de alcalinizare influenţează viteza de desfăşurare a procesului.

Reacţia de dizolvare a Au în soluţii de cianură este o reacţie eterogenă complexă, a cărei viteză e controlată, pe de o parte, de difuzia ionilor de CN^-, iar pe de altă parte de difuzia oxigenului. Există pentru un minereu dat un raport determinat al concentraţiei celor doi reactivi, pentru care reacţia se desfăşoară cu viteză maximă.

Concentraţiile reactivilor pentru care se realizează condiţiile cinetice optime poartă numele de concentraţii limită.

---

[1]) Extrase din lucrarea de disertaţie pentru obţinerea titlului de candidat în ştiinţe tehnice *Problemy kyanisaci chudych zlatonosnych rud* (Probleme ale cianurării minereurilor sărace de aur), Ostrava, 1963.

Publicat în „Rev. roum. sci. techn.-Métallurgie", 1965, nr. 1.

Depăşirea valorilor limită nu influenţează asupra vitezei de dizolvare. Concentraţia unuia din reactivi determină valoarea concentraţiei limită a celuilalt după o relaţie de forma :

$$C_{KCN} = K \cdot C_{O_2}, \tag{2}$$

unde

C_{KCN} şi C_{O_2} sînt concentraţiile reactivilor respectivi,

K — o constantă specifică minereului de prelucrat.

Valoare practică pentru desfăşurarea procesului o are, pe de o parte, concentraţia cianurii active, adică disociate, iar pe de altă parte a oxigenului activ, adică acceptor de electroni. Cu valoarea concentraţiilor active, în limitele relaţiei (2), creşte viteza de dizolvare. Interesant e faptul că, în funcţie de pH-ul mediului, variaţia concentraţiilor active manifestă un caracter contradictoriu : în timp ce concentraţia activă a cianurii (gradul de disociere) creşte cu creşterea pH-ului, concentraţia oxigenului activ scade cu creşterea pH-ului.

Comportarea contradictorie a acestor doi factori faţă de mediu este cheia dialectică a mecanismului întregului proces.

1. NATURA REDOX A PROCESULUI DE DIZOLVARE A Au ÎN SOLUŢII DE CIANURĂ

La desfăşurarea reacţiei de dizolvare a Au în soluţii de cianură participă, în afara metalului şi a cianurii ce dau produsul finit, şi oxigenul. Acest lucru a fost demonstrat experimental cu mulţi ani în urmă de către D. Elsner (1846), Faraday (1856), G. Bodlaender (1896), precum şi mai tîrziu de o serie de alţi cercetători. Pentru această reacţie, în literatura de specialitate din ultimul timp se acceptă în general ecuaţia propusă de G. Bodlaender [4] :

$$\begin{aligned} &2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + H_2O_2 + 2KOH, \\ &2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 = 2\,KAu\,(CN)_2 + 2\,KOH. \end{aligned} \tag{3}$$

Reacţia se desfăşoară deci în două stadii şi poate avea loc numai în condiţiile existenţei unui acceptor de electroni (oxigen sau alt oxidant).

Aceasta ne îndreptăţeşte să considerăm că dizolvarea Au în soluţii de cianură este un proces de oxidoreducere, în care reacţiile de bază au următoarea formă :

$$Au \rightarrow Au^+ + e. \tag{4}$$

Aurul e un metal cu o foarte mare afinitate pentru electroni, din care cauză oxidarea lui se desfăşoară cu un mare consum de energie. De aceea Au^+ e un ion foarte nestabil, care poate exista doar în concentraţii foarte mici. El trece uşor fie în ioni complecşi :

$$Au^+ + 2\,CN^- \rightarrow Au\,(CN)_2^-, \tag{5}$$

fie (în cazul unui exces a acceptorului de electroni) în săruri covalente ale aurului trivalent :

$$Au^{+} \rightarrow Au^{3+} + 2\,e, \tag{6}$$

fie (în cazul lipsei acceptorului de electroni) în forma nepolară de bază :

$$Au^{+} + e \rightarrow Au. \tag{7}$$

Se poate considera că acestea sînt reacțiile ce pot avea loc în sectorul anodic, adică la suprafața metalului. O ecuație mai generală a procesului anodic are următorul aspect :

$$Au + 2\,CN^{-} \rightarrow Au\,(CN)_2^{-} + e. \tag{8}$$

Reacția (5) poate avea loc numai în condițiile realizării reacției (4) și, în consecință, în cazul unei disocieri înaintate a cianurii, adică în cazul unui surplus de ioni CN^{-}, viteza de dizolvare e controlată de viteza de ionizare a aurului, a cărei valoare e direct proporțională cu concentrația acceptorului de electroni.

Surplusul de electroni eliberați din stratul dublu electric la anod provoacă o dezoxidare în sectorul catodic cu formarea electrodului de oxigen. Admițînd ecuația lui Bodlaender, reacțiile ce au loc în sectorul catodic au următoarea formă :

$$\begin{gathered} O_2 + 2\,e \rightarrow O_2^{2-} \\ O_2^{2-} + 2H^{+} + 2OH^{-} \rightarrow H_2O_2 + 2OH^{-} \end{gathered} \tag{9}$$

și apoi dezoxidarea produsului intermediar cu formarea ionilor de hidroxil :

$$\begin{gathered} O_2^{2-} + 2\,e \rightarrow 2O^{2-} \\ 2O^{2-} + 2H^{+} + 2OH^{-} \rightarrow 4OH^{-}. \end{gathered} \tag{10}$$

Deci procesul de dizolvare poate avea loc doar în condițiile depolarizării oxigenului, după reducerea căruia rezultă ionii de hidroxil care în mod nemijlocit provoacă alcalinizarea mediului.

Importanța depolarizării oxigenului a fost demonstrată experimental [5]. Tot experimental s-a dovedit că depolarizarea are loc la electrode ce formează cu aurul perechea.

În calitate de catod polarizabil servește în practică, de obicei, mineralul cu care aurul este asociat (pirită, limonit, arsenopirită etc.) sau impuritățile metalice din particula de aur. Dizolvarea particulelor de aur curat se explică prin formarea perechii de electrozi în diferite sectoare ale suprafeței particulei, ca rezultat al elasticității diferite de dizolvare. Cele mai bune condiții de dizolvare le au particulele de aur ce se găsesc în contact cu suprafețe mari (fier, fontă, oțel etc.) [6].

2. INFLUENȚA ALCALINITĂȚII ASUPRA CONCENTRAȚIEI OXIGENULUI ACTIV

În cazul nostru, electrodul simplu Au/Au^+ formează un electrod de tipul întîi, care poate însă fi privit ca un electrod redox. Spre deosebire de electrozii redox propriu-ziși, electrodul Au/Au^+ are o concentrație constantă a formei reduse (a formei metalice).

Se poate scrie deci :

$$\pi = \pi^0_{Au} + \frac{RT}{F} \ln a_{Au^+}, \tag{11}$$

unde :

π este potențialul de electrod,
π^0_{Au} — potențialul electrochimic standard,
R — constanta gazelor = 1,986 cal/grad,
T — temperatura absolută,
F — numărul lui Faraday = 96 500 cal,
a_{Au^+} — activitatea ionului Au^+ în soluție.

Potențialul standard al electrodului cationic Au/Au^+ are la 25°C valoarea de 1,5 [7]. La 25°C formula (11) devine

$$\pi = 1{,}5 + 0{,}0591 \ln a_{Au^+}. \tag{12}$$

Potențialul electrodului anionic, respectiv al electrodei de oxigen poate fi exprimat prin relația

$$\pi = \pi^0_{O_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}. \tag{13}$$

Dacă se consideră că la 25°C potențialul electrochimic standard al electrodului de oxigen are valoarea + 0,401 [7], formula de mai sus devine

$$\pi = 0{,}401 - 0{,}0591 \ln a_{OH^-}. \tag{14}$$

Reacția de trecere a aurului sub formă ionică are loc după ecuația :

$$Au + 1/2O_2 + H_2O \rightleftarrows Au^+ + 2OH^-. \tag{15}$$

Reacția este reversibilă și în cazul unui exces de ioni OH^-, forma oxidată a sistemului redox, în cazul nostru Au^+, oxidează ionii de hidroxil ai apei, dînd naștere la oxigen gazos. La echilibru, conform legii maselor, putem scrie :

$$\frac{[Au^+]\,[OH^-]^2}{[Au]\,[O_2]^{1/2}} = K. \tag{16}$$

Deci în soluția sistemului nostru redox există oxigen gazos într-o anumită concentrație, a cărei valoare depinde de natura sistemului redox și de condițiile de concentrație. Catodul poate fi considerat ca un electrod

de oxigen în care presiunea oxigenului gazos corespunde concentrației de echilibru menționate mai sus. Valoarea potențialului acestui electrod poate fi exprimat prin relația

$$\pi = -\frac{RT}{F}\ln\frac{[OH^-]^2}{[O_2]^{1/2}}. \qquad (17)$$

Dacă introducem în (17) valoarea corespunzătoare raportului $[OH^-]^2/[O_2]^{1/2}$, rezultată din (16), obținem expresia potențialului redox al sistemului studiat :

$$\pi = -\frac{RT}{F}\ln K\frac{[Au]}{[Au^+]} = \frac{RT}{F}\ln\frac{[Au^+]}{[Au]} - \pi_{Ox}, \qquad (18)$$

unde π_{Ox}, potențialul standard al sistemului redox, conține toți termenii constanți. Avînd în vedere că [Au], concentrația formei metalice, poate fi considerată constantă, $a_{Au} = 1$ și deci formula (18) poate fi scrisă sub forma

$$\pi = \frac{RT}{F}\ln a_{Au^+} - \pi_{Ox}. \qquad (19)$$

Se consideră că sistemul redox inițial este în echilibru cu sistemul O_2/OH^-, iar dacă două sisteme sînt în echilibru, ambelor sisteme le corespunde în mod necesar același potențial de electrod. Avînd în vedere marea afinitate a aurului pentru electroni, e probabil că în cazul nostru această concepție reflectă în mod fidel realitatea.

De aici se poate stabili observația că din soluție se va degaja oxigen pînă cînd potențialul electrodului de oxigen format (OH^-/O_2) devine egal cu potențialul sistemului redox.

Firește că forma oxidată a sistemului nostru (Au^+) e mai stabilă în mediu acid decît în mediu bazic, deoarece în mediu acid oxigenul se degajă la un potențial mai pozitiv decît în mediu alcalin și, în consecință, se pot realiza potențiale redox mai pozitive, adică sisteme oxidate mai energic, fără degajare de oxigen.

Din ecuația (15) și relațiile (16) și (19) deducem că într-un mediu cu ioni de hidroxil în exces reacția exprimată de ecuația (4) este împiedicată să se dezvolte. De aici decurge importanta concluzie că ridicarea alcalinității mediului acționează *defavorabil* asupra concentrației acceptorului de electroni și deci cu creșterea pH-ului scade concentrația oxigenului activ.

Această concluzie explică rezultatele încercărilor multor cercetători din ultimul timp care arată că ridicarea pH-ului este defavorabilă desfășurării procesului de cianurare [2], [5], [8] — [11].

3. INFLUENȚA ALCALINITĂȚII ASUPRA CONCENTRAȚIEI CIANURII ACTIVE (DISOCIATE)

Alături de oxigen, acceptorul de electroni care asigură deplasarea în permanență spre dreapta a reacției (4), este necesar ca soluția să conțină în permanență o concentrație însemnată a ionilor de CN^- capabili să blocheze ionii de Au^+ formați în compusul complex $Au(CN)_2^-$. În lipsa acestora are loc fie reacția (6) (ceea ce în condițiile noastre e puțin probabil), fie reacția (7), adică forma reversibilă a reacției (4), ceea ce e foarte posibil avînd în vedere afinitatea mare a ionilor Au^+ pentru electroni.

F. A. Taggart [12] recomandă ca pH-ul mediului să aibă valoarea corespunzătoare ionizării maxime a cianurii. După F. A. Taggart [12], I.W. Wark, A.B.Cox [13] și K.L.Sutherland [14], eficacitatea cianurilor alcaline crește cu ridicarea pH-ului.

Autorii citați mai sus au calculat următoarele concentrații ale ionilor de CN^- în mg la 100 mg NaCN, adăugat, la 1 l de apă la diferite valori ale pH-ului :

pH	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	11	12	13
CN^-	0,025	0,079	0,25	0,78	2,4	6,9	17	32	44	52	53	53,1

Deci condițiile optime pentru desfășurarea reacției (5) sînt create la valori mari ale pH-ului. De aici importanta concluzie că ridicarea alcalinității acționează *favorabil* asupra concentrației ionilor de CN^- și deci cu creșterea pH-ului crește concentrația cianurii active.

Deci între comportarea cianurii și a oxigenului față de mediu există o permanentă contradicție. Trebuie, în consecință, să existe o valoare limită a pH-ului pentru care valoarea constantei K din expresia (2) are valoarea cea mai apropiată de cea rezultată din calculul stoichiometric al reacției lui Bodlaender.

În consecință, există suficiente motive teoretice pentru a considera că alcalinitatea este un factor de frînare a vitezei de dizolvare a Au în soluții de cianură. Totuși, tulbureala e necesar să fie alcalină, și aceasta nu numai pentru a proteja instalațiile în care are loc procesul, dar și pentru faptul că la un pH < 8, din cauza gradului mic de disociere a cianurii și a consumului ei rapid în reacții de hidroliză, procesul de dizolvare se întrerupe și prelungirea lui în lipsa dizolvantului devine inutilă.

Pentru determinarea valorii limită a pH-ului, precum și pentru stabilirea celui mai indicat adaos de alcalinizare, s-au făcut încercări pe minereuri aurifere de diferite proveniențe.

În încercări s-a folosit celula agitatoare (fig. 1), un agitator de laborator de construcție specială, capabil să realizeze o puternică agitație și aerație a tulburelii. Prin folosirea acestui aparat în anumite condiții de

lucru, autorul prezentului articol a realizat o reducere maximă a substratului de difuzie a lui Levici și, în consecință, o viteză maximă de dizolvare a aurului care depășește de 50 — 100 de ori valorile realizate actualmente în instalațiile industriale. S-au folosit valorile limită ale concentrației cianurii și oxigenului. În toate încercările s-a lucrat cu 250 g de material și cu

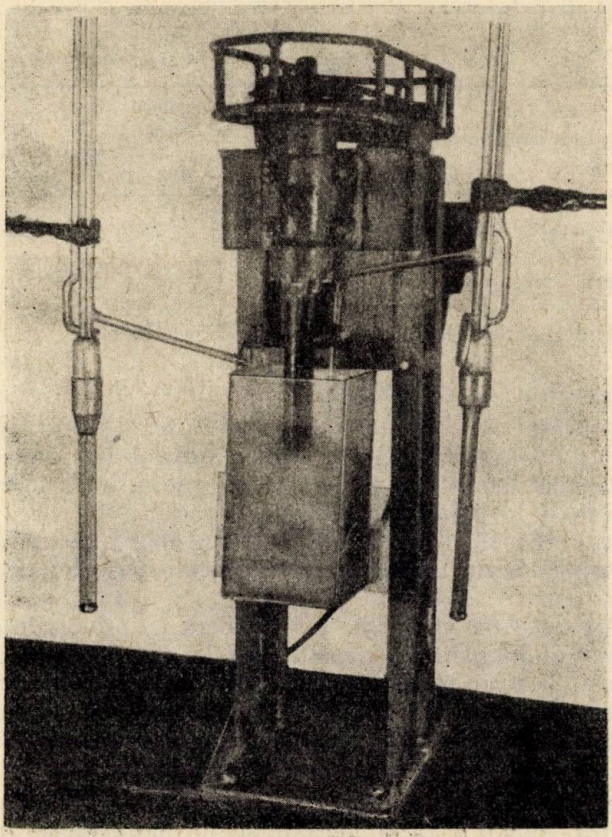


Fig. 1. — Celulă agitatoare.

500 cm^3 soluție de cianură cu concentrația indicată în text. În aceste condiții, volumul tulburelii agitate la gradul de agitație corespunzător pentru o viteză periferică a rotorului de 960 cm/s umplea 1 000 cm^3 din volumul util al celulei agitatoare. Pentru încercările cu adaos de alcalinizare, valoarea concentrației limită a cianurii și pH-ul tulburelii s-au menținut constante cu ajutorul celor două biurete din figura 1.

S-au făcut încercări fără adaos de alcalinizare, precum și în mediu de $Ca(OH)_2$, NaOH și NH_4OH. S-a lucrat cu o soluție de NaCN de 0,25%. La gradul de agitație amintit mai sus s-a determinat ampermetric concen-

trația oxigenului. Pentru aceasta s-a folosit un amestec de apă distilată și sticlă de finețe 75% — 200 och./țol. La un pH = 7 s-a determinat concentrația în O_2 de 15,655 mg/l.

În prima serie de încercări, fără adaos de alcalinizare, s-a variat timpul de cianurare pînă cînd consumul cianurii din tulbureală a fost complet.

S-au folosit trei tipuri de materie primă, ale căror caracteristici sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

Tipul de materie primă	Conținut Au g/t	Finețea de măcinare %-200 och./țol	pH inițial
Steril flotație Baia de Arieș	1,3	75,0	7,8
Minereu Baia de Arieș	1,3	73,4	6,9
Concentrat flotația Zlatna	22,8	79,1	5,4

Rezultatele sînt date în figura 2.

Din figura 2 se poate vedea că, în cazul lipsei alcalinității protectoare, consumul de cianură crește foarte repede cu timpul de cianurare și această creștere e cu atît mai bruscă, cu cît pH-ul este mai mic. Extracția în metal crește foarte repede în primele 5 min ale procesului.

În acest caz, totuși, condițiile de lucru sînt foarte periculoase, deoarece concentrația vaporilor de HCN degajați în atmosferă depășește mult produsul letal.

În a doua serie de încercări, cu folosirea ca adaos de alcalinizare a varului, s-a lucrat cu menținerea constantă a concentrației limită a cianurii. În încercări s-a folosit un steril de flotație Baia de Arieș cu un conținut de 9,4g/t Au, finețe de măcinare 78,9% — 200 och./țol, pH inițial = 7,1, diferite adaosuri de CaO și diferite timpuri de cianurare. Rezultatele sînt date în figura 3.

Cu creșterea adaosului de CaO, deci cu creșterea pH-ului, scade consumul de cianură, dar o dată cu aceasta scade și extracția în metal. Din figura 3 se vede că scăderea consumului de cianură cu alcalinitatea este liniară, în timp ce extracția în metal tinde la un pH mai mare spre realizarea unei valori constante.

În a treia serie de încercări, cu folosirea ca adaos de alcalinizare a NaOH, s-a folosit aceeași materie primă. S-a lucrat cu diferite adaosuri de NaOH și diferite timpuri de cianurare. Rezultatele sînt date în figura 4.

Curbele ce reprezintă consumul de cianură în funcție de cantitatea de NaOH adăugată au același caracter ca în cazul folosirii CaO pentru alcalinizare. Curbele ce reprezintă variația extracției în metal au caracter diferit și nu manifestă tendința de stabilizare în domeniul valorilor mai mari ale pH-ului. Acest lucru se poate explica prin faptul că solubilitatea CaO în apă e mult mai mică decît a NaOH și, în consecință, e într-o măsură

mai mică capabil să creeze valori superioare ale pH-ului (> 13). Curbele variază puțin pînă la adaosul de 1,8 g (3,6 g/l), ceea ce reprezintă pH ≈ 12, după care manifestă o tendință accentuată de cădere.

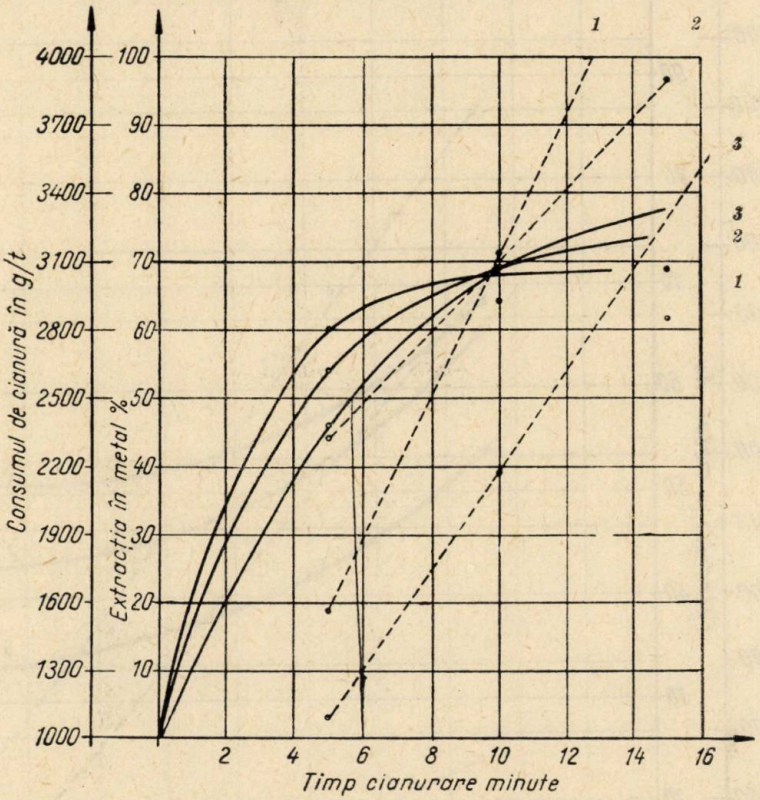


Fig. 2. — Variația extracției în metal și a consumului de cianură cu timpul de cianurare în cazul lipsei unui adaos de alcalinizare :

1 — steril Baia de Arieș ; *2* — minereu Baia de Arieș ; *3* — concentratul flotației Zlatna ;
—— extracția în metal.
- - - - consumul de cianură.

În condiții de lucru similare celor din încercările precedente s-au făcut și a patra serie de încercări, cu folosirea amoniacului la diferite adaosuri de NH_4OH și diferite timpuri de cianurare. Rezultatele sînt date în figura 5.

Variația consumului de cianură cu alcalinitatea are și în acest caz același caracter ca în cazul folosirii CaO sau a NaOH. Avînd în vedere că adaosurile folosite au corespuns unor soluții de 10 *n*, 1 *n*, 0,1 *n* și 0,01 *n*, înseamnă că mediul a avut inițial următoarele valori ale pH-ului :

— pentru 0,017 % NH_3 . . . pH = 10,62
— pentru 0,170 % NH_3 . . . pH = 11,12
— pentru 1,700 % NH_3 . . . pH = 11,62
— pentru 17,000 % NH_3 . . . pH = 12,12

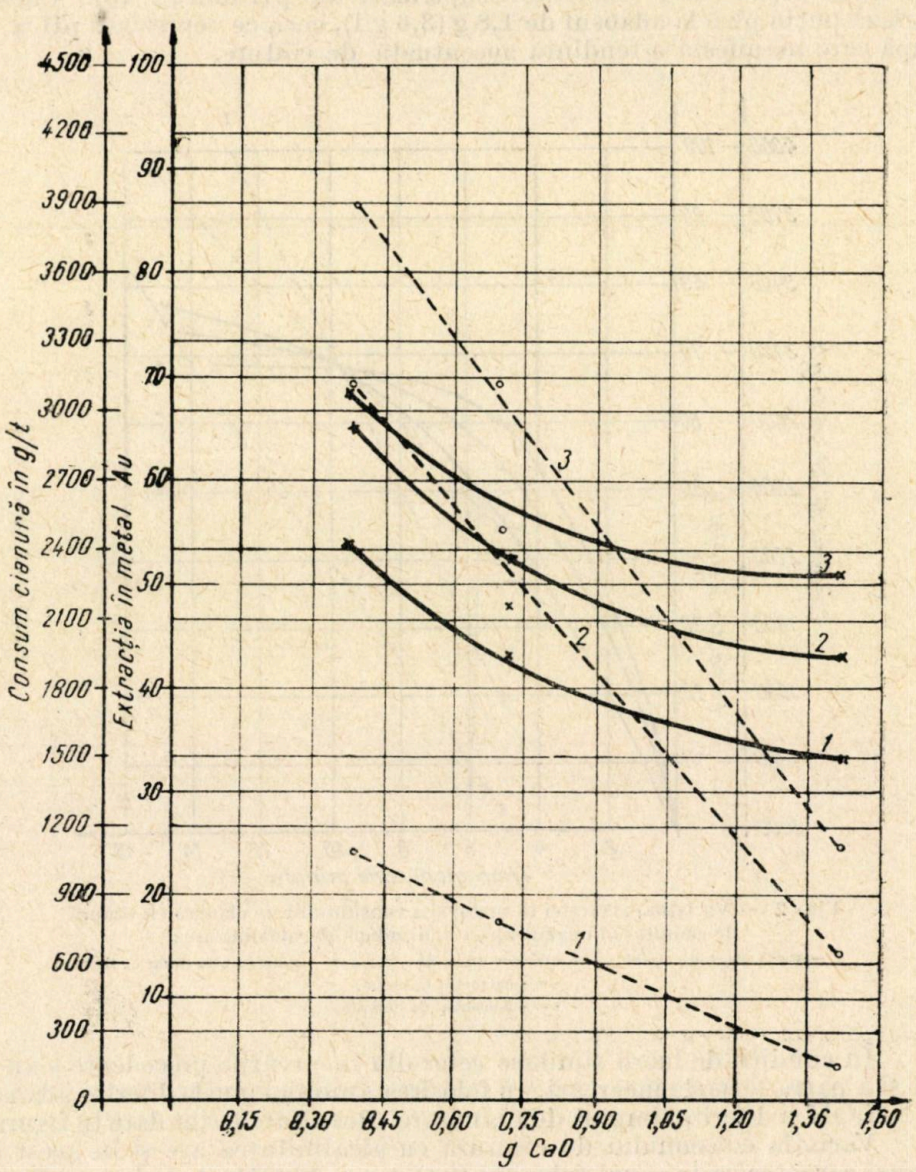


Fig. 3. — Variația extracției în metal și a consumului de cianură cu alcalinitatea în cazul folosirii ca adaos de alcalinizare a CaO :

1 — timp de cianurare 15′ ; *2* — timp de cianurare 30′ ; *3* — timp de cianurare 60′ ;
—— extracția în metal,
---- consumul de cianură.

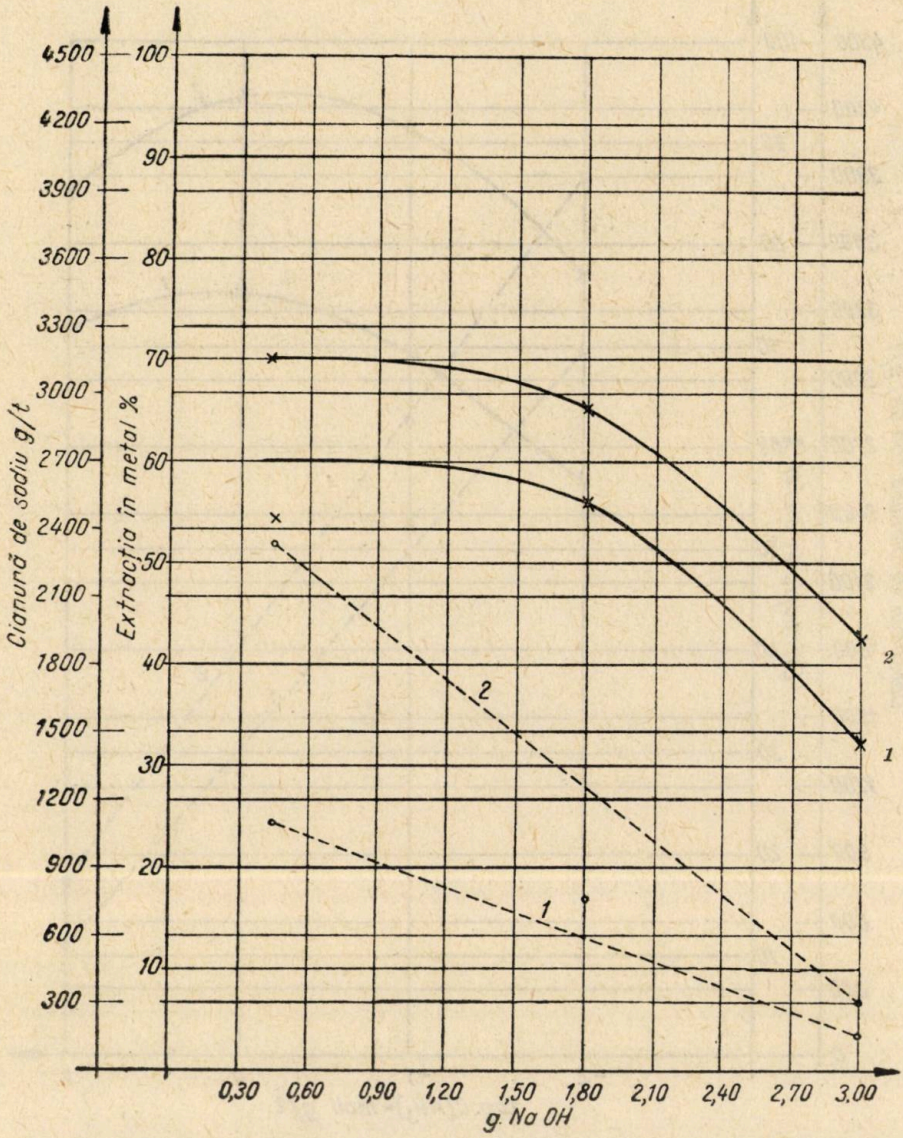


Fig. 4.— Variația extracției în metal și a consumului de cianură cu alcalinitatea în cazul folosirii ca adaos de alcalinizare a NaOH:

1 — timp de cianurare 15′; *2* — timp de cianurare 30′:
—— extracția în metal,
---- consumul de cianură.

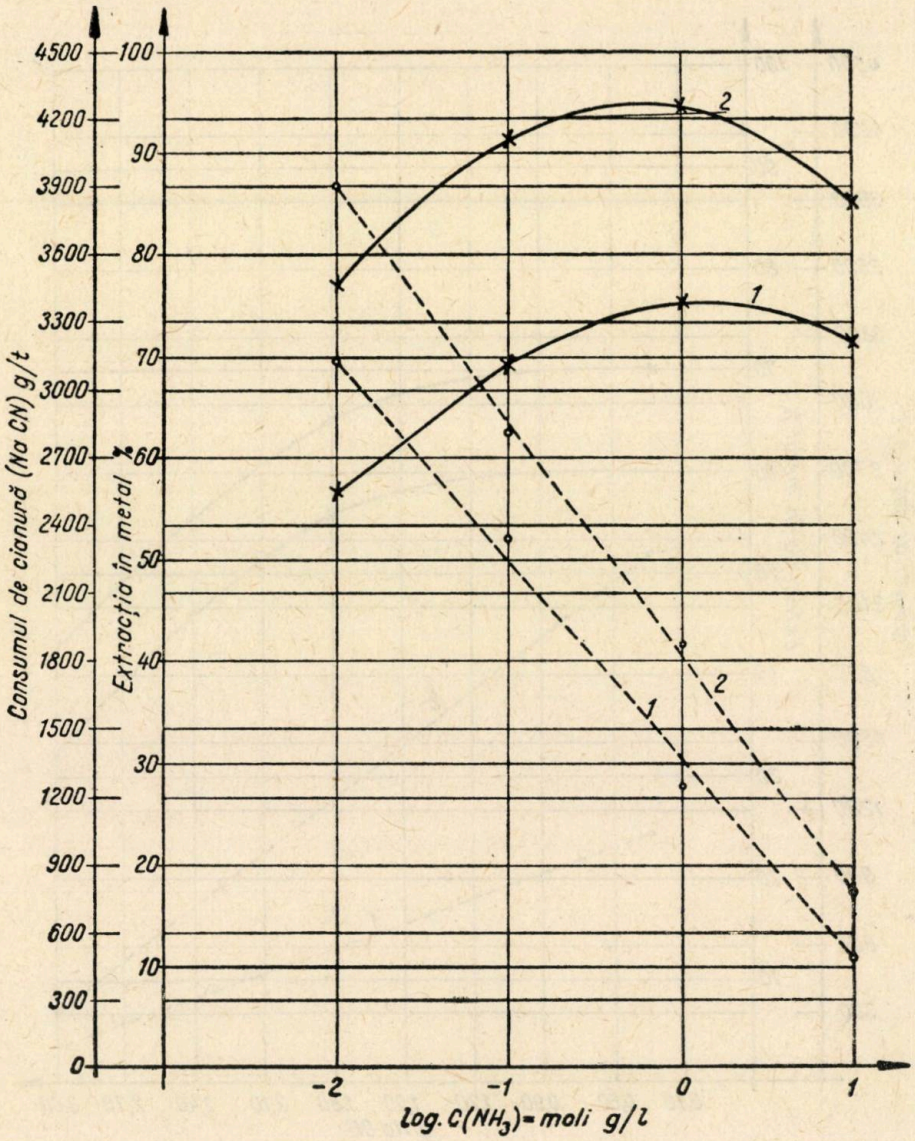


Fig. 5. — Variația extracției în metal și a consumului de cianură cu alcalinitate în cazul folosirii ca adaos de alcalinizare a NH_4OH:

1 — timp de cianurare 15′; *2* — timp de cianurare 30′;
—— extracția în metal,
- - - - consumul de cianură.

Spre deosebire de celelalte adaosuri de alcalinizare, în cazul amoniacului extracția în metal și, în consecință, viteza de dizolvare cresc cu creșterea pH-ului pînă la un pH = 11,62, după care, cu creșterea mai departe a concentrației în NH_3 a tulburelii, extracția în metal scade.

O altă serie de încercări s-au făcut cu scopul stabilirii cauzelor influenței diferite a adaosurilor de alcalinizare asupra vitezei de cianurare.

Condițiile de lucru au fost următoarele : 500 cm^3 de apă distilată în celula agitatoare la diferite grade de agitație și diferite adaosuri de alcalinizare. În încercări s-au folosit : 0,32 g Ca O (corespunzător soluției de 0,064%), 1,8 g NaOH (corespunzător soluției de 0,18% NaOH) și soluția de 1,7% NH_3. Din soluția agitată și barbotată cu aer, la diferite intervale de timp s-au luat probe, care s-au determinat pentru concentrația în adaosul de alcalinizare folosit.

Pentru cazul folosirii varului, rezultatele sînt date în figura 6.

Soluțiile de NaOH și NH_4OH nu prezintă modificări sensibile ale concentrației, datorită timpului și gradului de agitație. În cazul folosirii varului, cum se observă din figura 6, concentrația acestuia scade destul de mult cu timpul și cu gradul de agitație. Rezultate asemănătoare au fost obținute într-o lucrare anterioară [3]. Consumul de var în cazul folosirii celulelor agitatoare trebuie atribuit puternicii aerații a tulburelii.

Se poate presupune că blocarea $Ca(OH)_2$ dizolvat în apă se datorește reacției sale cu CO_2, introdus o dată cu aerul și a formării ca rezultat al reacției a $CaCO_3$ insolubil :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O. \qquad (20)$$

Se constată însă că scăderea de alcalinitate este mult mai mare decît valoarea ce ar rezulta dintr-un calcul stoichiometric al reacției (20). Astfel, dacă luăm, spre exemplu, cazul gradului de agitație corespunzător unei viteze periferice a rotorului de 902 cm/s, s-a determinat că, drept urmare a aspirației de către rotor, în soluție intră cantitatea de 9260 cm^3 de aer/min. S-a stabilit că pe minut se dizolvă în apă cantitatea de 0,000676 g CO_2. Din calculul stoichiometric al ecuației (20) se deduce că pentru fiecare gram de CaO e necesară aproximativ cantitatea de 2 g CO_2. De aici deducem că, datorită reacției (20), ar putea avea loc o scădere a concentrației $Ca(OH)_2$ de 0,0015% ceea ce este neglijabil față de rezultatele din încercări (vezi fig. 6).

Sîntem nevoiți să admitem că în soluția cu o concentrație mare în oxigen, CaO este blocat într-o altă reacție, și anume în aceea de formare a peroxidului de calciu insolubil, după ecuația

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 = CaO_2 + 2H_2O. \qquad (21)$$

Reacția de mai sus este cu atît mai posibilă în cazul cianurării, unde, după cum s-a arătat, în conformitate cu ecuația lui Bodlaender ia naștere ca produs intermediar apa oxigenată.

Formarea precipitatelor insolubile de $CaCO_3$ și CaO_2 e, probabil, și cauza acțiunii mai accentuat dăunătoare a $Ca(OH)_2$ în comparație cu alți

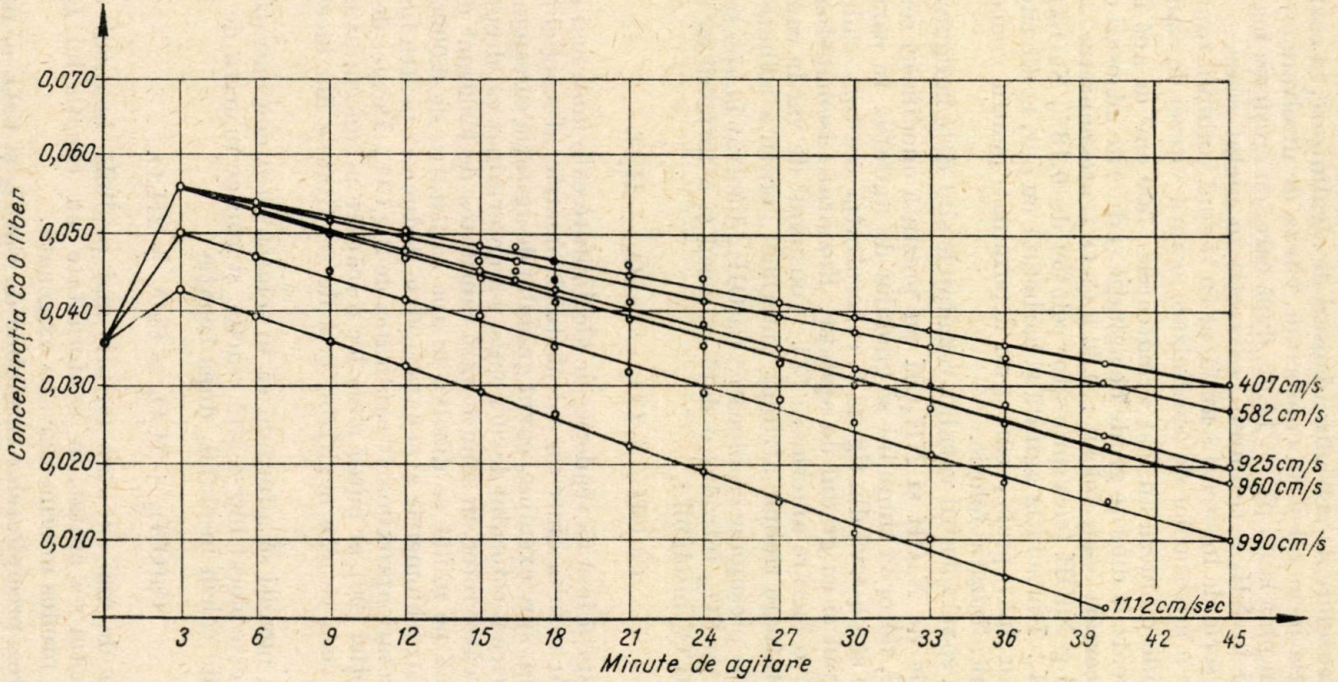


Fig. 6. — Variația concentrației în CaO cu timpul la diferite grade de agitație.

hidroxizi asupra vitezei de cianurare a minereurilor aurifere. Precipitatele acoperă suprafața de dizolvat, îngreuind astfel difuzia solventului și a produselor de dizolvare.

Este deci probabil că prezența ionilor de Ca^{2+} în soluție are în general o acțiune dăunătoare asupra procesului de cianurare. Acest lucru a fost constatat și cu prilejul folosirii cianurii de calciu [2] ca dizolvant al Au.

În cazul folosirii NaOH, singurul factor ce acționează în sensul frînării vitezei de dizolvare a Au și Ag în soluții de cianură este concentrația ionilor de OH^-.

Un interes deosebit prezintă folosirea ca adaos de alcalinizare a amoniacului. În acest scop amoniacul a fost folosit pentru prima dată de către autorul prezentului articol.

Din figurile 3, 4 și 5 se vede că extracțiile maxime în Au se obțin în toate cazurile la 30′ de cianurare. Rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Regimul	Adaos de alcalinizare		Cianură de sodiu		Extr. în metal Au %
	adaos g/t	consum g/t	adaos g/t	consum g/t	
CaO	1 400	1 400	3 900	3 900	68,1
NaOH	1 600	1 280	3 900	2 340	70,0
HN_3	68 000	8 000	3 900	1 872	94,7

Din tabela 2 se poate vedea că, din punctul de vedere al consumului de cianură și al extracției în metal, folosirea ca adaos de alcalinizare a amoniacului duce la realizarea unor indici mult superiori celorlalte tipuri de adaosuri.

Cauzele acestei constatări trebuie căutate în proprietatea soluției amoniacale, care s-a dovedit a fi mediul cel mai favorabil pentru dizolvarea oxidantă a sulfurilor [15], [16].

Folosirea hidrometalurgiei sub presiune a făcut foarte actuală această problemă. Unele lucrări din ultimul timp s-au ocupat de folosirea directă a amoniacului la dizolvarea aurului [17], [18], [19]. F.A. Forward și V.H.Mackow [20] arată că în procesul de oxidare a sulfurilor în soluție amoniacală iau naștere tiosulfați și politionați, în care după cum arată Kakovski [21] aurul se dizolvă destul de ușor.

Din unele lucrări [17] rezultă că, dacă lipsesc sulfurile, Au se dizolvă foarte puțin în soluție amoniacală. În lucrarea citată mai sus se arată de asemenea că dizolvarea are loc mai repede în prezența piritei și mai puțin repede (aproape de două ori mai încet) în prezența calcopiritei.

Se demonstrează de asemenea că procesul de dizolvare a aurului începe de-abia în momentul în care oxidarea sulfurilor e terminată [19].

Din punctul de vedere al chimismului procesului de dizolvare a Au în soluții amoniacale, în literatura de specialitate nu sînt publicate pînă în prezent nici un fel de date concrete. Se presupune că reacția eterogenă de oxidare a piritei cu incluziuni de aur are un caracter foarte complicat. Se consideră că, la început, la suprafața sulfurii se adsoarbe oxigenul în întîmpinarea căruia difuzează sulful. Fe se oxidează în contul difuziei de schimb din interiorul particulei de pirită, unde atomii de oxigen își eliberează locul în rețeaua cristalină.

Pe această cale, și Au, a cărui prezență în rețea are caracter de incluziune, e pus în libertate și apare în soluție, într-un mediu puternic oxidant, sub formă de Au^{3+}.

Particularitatea cea mai caracteristică a Au^{3+} este de a forma combinații complexe, care în cazul nostru pot fi de forma $Au(NH_3)_4^{3+}$ sau $Au(NH_2)_2^+$, iar pentru argint $Ag(NH_3)_2^+$. Unii autori [22], [23] arată că aceste combinații amoniacale ale Au^+ și Au^{3+} sînt foarte solubile în apă ; la fel și faptul că Ag_2O e foarte solubil în soluție amoniacală.

Pentru cazul cianurării în mediu amoniacal e probabil că cele arătate mai sus au doar valabilitate parțială, deoarece e absolut sigur că aurul din leșia rezultată în urma cianurării se găsește sub formă de anion complex și nu cation complex. Această considerare e dovedită de faptul că adsorbția Au din leșie se face pe anioniți cu aceeași eficacitate ca și în cazul folosirii unui alt adaos de alcalinizare.

Pe de altă parte, va trebui să admitem că acțiunea pozitivă a amoniacului se datorește blocării în combinații insolubile a unor elemente cianicide, prezente în tulbureală sub formă de săruri solubile sau chiar insolubile, dar care sub acțiunea oxidării pot căpăta forme reacționabile cu cianura. În literatura de specialitate [24] se arată că în soluția amoniacală fierul trece în $Fe(OH)_3$, insolubil în soluția de cianură.

Trebuie subliniat că rezultatele discutate se referă la sterilul de flotație Baia de Arieș, din care a fost extrasă marea majoritate a sulfurilor și care, în afara unei cantități mai însemnate de Fe_2O_3, nu conține alte elemente ce ar putea provoca un consum mai mare de cianură.

CONCLUZII

1. Prin folosirea teoriei potențialului redox la studiul reacției de dizolvare a Au în soluții de cianură, în prezenta lucrare se dovedește că alcalinitatea tulburelii peste o anumită limită de pH are o influență negativă asupra vitezei de desfășurare a procesului. Aceste considerații teoretice au fost dovedite și experimental.

2. În unele lucrări de specialitate [25] se arată că în încercările de cianurare cantitatea optimă de adaos de alcalinizare este aceea pentru care consumul de cianură este minim. În consecință, cantitatea de var adăugată în încercări se va ridica pînă cînd orice creștere a ei nu mai schimbă valoarea consumului de cianură.

Această rețetă se bazează pe considerațiile lui Taggart [12], Wark, Cox [13] și Sutherland [14], care arată că disocierea cianurii crește cu

creșterea pH-ului. Ea nu numai că este indicată în majoritatea manualelor de specialitate, dar e și folosită în încercările de cianurare în majoritatea laboratoarelor de preparare.

Studiul experimental făcut de autorul prezentului articol a arătat într-adevăr că o dată cu creșterea pH-ului scade consumul de cianură. E, totuși, interesant de observat că în același timp scade și extracția în metal și, de cele mai multe ori, scăderea consumului de cianură nu compensează pierderile rezultate din micșorarea vitezei reacției de dizolvare.

Autorii citați mai sus și, pe baza considerațiilor lor, majoritatea lucrătorilor din laboratoarele de preparare neglijează un lucru foarte important, și anume că ecuația lui Elsner sau Bodlaender presupune că desfășurarea reacției de dizolvare a Au în soluții de cianură e determinată nu numai de concentrația ionilor de CN^- disociați (cianură activă), ci și de condițiile redox în care are loc procesul (concentrația oxigenului activ). Așa cum s-a demonstrat în prezentul articol, cantitatea de oxigen gazos ce părăsește soluția fără a lua parte la reacție este cu atît mai mare, cu cît pH-ul soluției e mai mare.

Așa se explică și faptul că în unele lucrări de specialitate se constată o folosire incompletă a oxigenului, care în general e atribuită desfășurării mai moderate a etapei a doua a reacției lui Bodlaender [4], [10], [11], [26], [27]. Autorul prezentului articol stabilește că o ridicare a pH-ului pînă la 11 influențează puțin viteza de dizolvare a Au, însă înlătură posibilitatea hidrolizii cianurii. Peste această valoare a pH-ului însă viteza scade brusc și micșorarea vitezei de dizolvare nu e compensată de scăderea consumului de cianură.

Procesul deci se desfășoară în condițiile existenței unei contradicții permanente între comportarea față de mediu a celor doi factori principali ce iau parte la reacție (cianura și oxigenul).

Nu este deci justificată afirmația că adaosul de var trebuie ridicat pînă cînd consumul de cianură înregistrează valoarea minimă. Și acesta e unul din motivele ce determină ca timpurile de cianurare să se măsoare în practica industrială în zeci de ore și chiar zile.

3. Din încercări se conclude că adaosul optim de alcalinizare este amoniacul și, în măsura în care consumul lui nu depășește recuperarea economică provenită din creșterea extracției în Au, a reducerii consumului de cianură și a micșorării timpului de dizolvare, nu există motive să nu fie recomandată folosirea lui.

Actualmente, marea majoritate a instalațiilor de cianurare din lume (cu excepția unei instalații din California și a cîtorva instalații mici din Transvaal) folosesc ca adaos de alcalinizare CaO.

Acest lucru e motivat de faptul că varul, spre deosebire de alte adaosuri de alcalinizare, are anumite proprietăți specifice.

Cea mai importantă dintre ele e solubilitatea lui limitată în apă. Solubilitatea CaO în apă, după Mahena, are, în funcție de temperatura mediului, următoarele valori :

+°C	0°	20°	40°	60°	80°	100°
CaO g/l	1,31	1,26	1,07	0,88	0,73	0,60

Din cele de mai sus se poate vedea că la temperatura obișnuită la care se lucrează (20—25°C) solubilitatea CaO în apă nu poate depăși valoarea de 1,26 g/l, ceea ce înseamnă că în mod practic soluția nu poate avea un pH mai mare de 12,6.

O altă proprietate importantă a varului e aceea că în condiții de aerație puternică e blocat în reacții secundare care în mod nemijlocit împiedică formarea unui mediu puternic alcalin.

Autorul prezentului articol consideră că în general ionul de Ca^{2+} manifestă o acțiune negativă asupra vitezei de desfășurare a procesului, lucru ce a fost arătat și cu prilejul încercărilor de folosire a $Ca(CN)_2$ ca dizolvant al aurului [2].

4. Folosirea valorii limită a pH-ului, adică aceea pentru care cei doi factori de influență ai procesului (concentrația cianurii active și a oxigenului activ) au mărimi ce dau pentru constanta K din formula

$$K = \frac{C_{NaCN}}{C_{O_2}}$$

valoarea cea mai apropiată de cea teoretică, asigură obținerea vitezii maxime de desfășurare a procesului.

În literatura de specialitate nu există date în acest sens și, în consecință, valorile limită ale pH-ului stabilite în această lucrare nu se pot referi comparativ la nici un fel de mărimi teoretice.

În literatura de specialitate există doar recomandări practice.

În prezentul articol se arată că pH-ul necesar desfășurării procesului cu viteză optimă este specific fiecărui tip de minereu folosit. În general s-a constatat că pH-ul în cazul cianurării minereurilor aurifere nu trebuie să depășească valoarea de 11,62, pH a cărui depășire — pînă și în cazul folosirii amoniacului — s-a dovedit dăunătoare.

5. Pentru realizarea condițiilor cinetice optime ale procesului e necesar ca pe toată perioada de lucru valoarea limită a pH-ului stabilită în încercări să se mențină constantă.

Primită la redacție la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Bodiu., V. Zeman, Rudy, *11* (1963).
2. A. Bodiu, *Problemy kyanisaci chudych zlatanosnyck rud.* VSB Ostrava (1963).
3. A. Bodiu, V. Zeman, *Laboratorni pokusy dla louhovani rudninu zo Sturca* R. Bany Kremnica 11 (1962).
4. G. Bodlaender, Z. Aug. Chem., *9* (1896).
5. И.Н. Плаксин, *Металлургия благородных металлов.* Москва, 1958.
6. B. Jezek., Hornicky vesnik, *9* (1938).
7. J. Eggert, I. Hock, *Lehrbuch der physikalischen Chemie.* Leipzig, 1944.
8. I. N. Plaksin, D. M. Juchtanov, Hydrometalurgie, SNTL, Praha, (1953).
9. E. J. Pryor, *An Introduction to Mineral Dressing,* London (1955).
10. И.А. Каковский, И.Б. Холманский, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, *5* (1959).

11. КАКОВСКИЙ И.А., ХОЛМАНСКИЙ И.Б., Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо *5* (1960).
12. F. A. TAGGART, Handbook of Mineral Dressing New York (1956).
13. I. W. WARK, A. B. COX, Trans. A. I. M. M. E., 112, 245 (1934).
14. K. L. SUTHERLAND, I. W. WARK, Principles of Flotation : Melbourne (1955).
15. МАЗУРОВА А.А., ПЛАКСИН И.Н., Изв. высш. учеб. зав., Цвет. металлургия 2 (1958).
16. * * Canad. mining and Metallurg. Bull. 41, 434 350 (1948).
17. СИНЕЛЬНИКОВА А.И., ПЛАКСИН И.Н., Изв. высш. учеб., зав., Цвет. металлургия *3*, 2 (1960).
18. СОБОЛИ С.И., СПИРИДОНОВ В.И., Цвет. металлы, *3* (1955).
19. СОБОЛИ С.И., СПИРИДОНОВ В.И., Цвет. металлы, *4* (1956).
20. F. A. FORWARD, V. A. MACKOW, J. Metals, *3* (1955).
21. КАКОВСКИЙ И.А., Изв. АН СССР, *7* (1957).
22. B. V. NECRASOV, Chimie generală, București (1952).
23. РЕМИ Г., Учебник неорганической химии, Ленинград (1934).
24. СИНЕЛЬНИКОВА А.И., ПЛАСКИН В.И., Изв. высш. учеб. зав., Цвет. металлургия *3*, 4 (1960).
25. S. I. MITROFANOV, Zkoušeni upravitělnosti rud, Praha (1954).
26. V. LUND, Acto chem, Scad, *5* (1951).
27. G. A. DEITZ, I. HALPERN, Trans. A. I. MME 197,1109 (1953).

MODIFICĂRILE SULFURILOR DE FIER ŞI ALE CALCOPIRITEI ÎN TIMPUL ÎNCĂLZIRII LOR ŞI POSIBILITĂŢI DE A STABILI UNELE CORELAŢII CU DILATAŢIA METALELOR CORESPUNZĂTOARE [1])

DE

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bucureşti
Laboratorul de cristalografie şi mineralogie

1. INTRODUCERE

Modificările pe care le suferă sulfurile metalice în timpul încălzirii lor au făcut şi fac încă obiectul a numeroase cercetări.

Fenomenele care au loc în timpul proceselor de oxidare a lor sînt încă discutate. Se susţin încă cele două teorii diametral opuse : una care socoteşte că produsul primar este oxidul metalic, iar sulfatul metalului se produce în anumite condiţii ca produs secundar, şi cealaltă care consideră sulfatul metalului ca produs primar şi oxidul ca rezultat ulterior.

O corelaţie între cinetica transformărilor sulfurilor metalice în timpul încălzirii lor şi mersul dilataţiei metalelor sulfurilor respective credem că nu s-a stabilit pînă acum.

Obiectul lucrării de faţă este prezentarea rezultatelor cercetărilor făcute asupra transformărilor sulfurilor de fier şi ale calcopiritei în timpul încălzirii lor, privite din punctul de vedere al dilataţiei şi al aspectelor micrografice. Cercetarea s-a limitat la încălzirea în aer şi în spaţiu închis în atmosferă de SO_2 sau SO_2 şi S.

Curbele de dilataţie ale sulfurilor au făcut obiectul comparaţiei cu curba de dilataţie a fierului pentru sulfurile de fier şi cu curba de dilataţie a cuprului pentru calcopirită.

---

[1]) Prezenta lucrare reprezintă unele aspecte din partea privitoare la sulfurile de fier şi la calcopirită a comunicării făcută de autori în sesiunea Institutului politehnic Bucureşti din 22 — 23 februarie 1963, cu titlul, *Observaţii asupra oxidării unor sulfuri metalice.*
Publicat în „Rev. roum. sci. techn.-Métallurgie", 1965, nr. 1.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 1, p. 125—136, Bucureşti, 1965

Corelaţiile stabilite credem că sînt cu totul noi.

Constatările de natură mineralogică şi calcografică confirmă şi în parte precizează constatările anterioare ale altor cercetători.

Examenul aspectelor calcografice a avut ca obiectiv şi precizări în legătură cu cinetica proceselor de oxidare în aer în condiţiile în care s-a lucrat.

Sulfurile asupra cărora se extinde obiectul lucrării de faţă au fost : pirita, marcasita, pirotina, o sulfură de fier artificială şi calcopirita.

Cercetările efectuate nu fac decît să aducă unele contribuţii, în completarea cărora rămîne foarte mult de făcut.

În cele ce urmează vom prezenta succesiv elementele esenţiale ale cercetărilor făcute în scopurile menţionate.

2. STUDIUL SULFURILOR ÎNCĂLZITE FĂRĂ OXIGEN

Studiul sulfurilor încălzite fără oxigen s-a făcut pe cale dilatometrică. Încălzirea în tubul de sticlă de cuarţ al dilatometrului avînd loc în spaţiu mic şi închis, s-a format o atmosferă de S sau SO_2 şi S prin oxidarea cu totul superficială a probelor, care în interior nu au fost oxidate, şi s-a putut urmări dilataţia şi transformarea lor. Probele încălzite astfel în spaţiu închis au fost examinate apoi şi micrografic.

Din examenul figurii 1, care redă în curbele *1* — *4* dilataţiile respective pentru marcasită, pirită, pirotină şi o sulfură de fier sintetică cu 37,5% S, se constată că există domenii de temperatură în care se produc schimbări mai mult sau mai puţin importante de coeficienţi de dilataţie. Sulfura de fier sintetică (curba *4*) prezintă cele mai multe domenii de transformare, şi anume : între 105 şi 180°C, între 295 şi 355°C, între 550 şi 650°C.

Domeniul 105 — 180°C corespunde transformării α dată de H. Haraldsen [1] la 80°C din punct de vedere reticular (fig. 1, curbele *8* — *10*) pentru aliajele Fe-S cu 52,16% şi 52,38% atomi S. Acest domeniu corespunde schimbării de la 96°C în dilataţia globală (2) şi reticulară (2 — 4) a fierului, aşa cum se vede în figura 1, curbele *5* — *7*.

Aceeaşi transformare apare la pirotină între 85 şi 150°C (fig. 1 curba *3*).

La pirită se constată o mică schimbare de coeficient de dilataţie (fig. 1, curba *2*), la 115°C. Un fenomen similar se remarcă la marcasită (fig. 1, curba *1*) la 140°C.

Se poate presupune că la pirită şi marcasită, din cauza prezenţei a doi atomi de sulf la unul de fier, transformarea, care e determinată de atomii de fier, apare mult atenuată şi rămîne de văzut în ce măsură este perceptibilă în dilataţia reticulară şi în diferite fenomene fizice.

Domeniul de transformare al sulfurii de fier sintetice (fig. 1, curba *4*) dintre 295 şi 355°C, mai marcat la 320°C, corespunde transformării β, care, aşa cum se vede în figura 1, curbele *8* — *11*, este dată de H. Haraldsen [1] la 325°C.

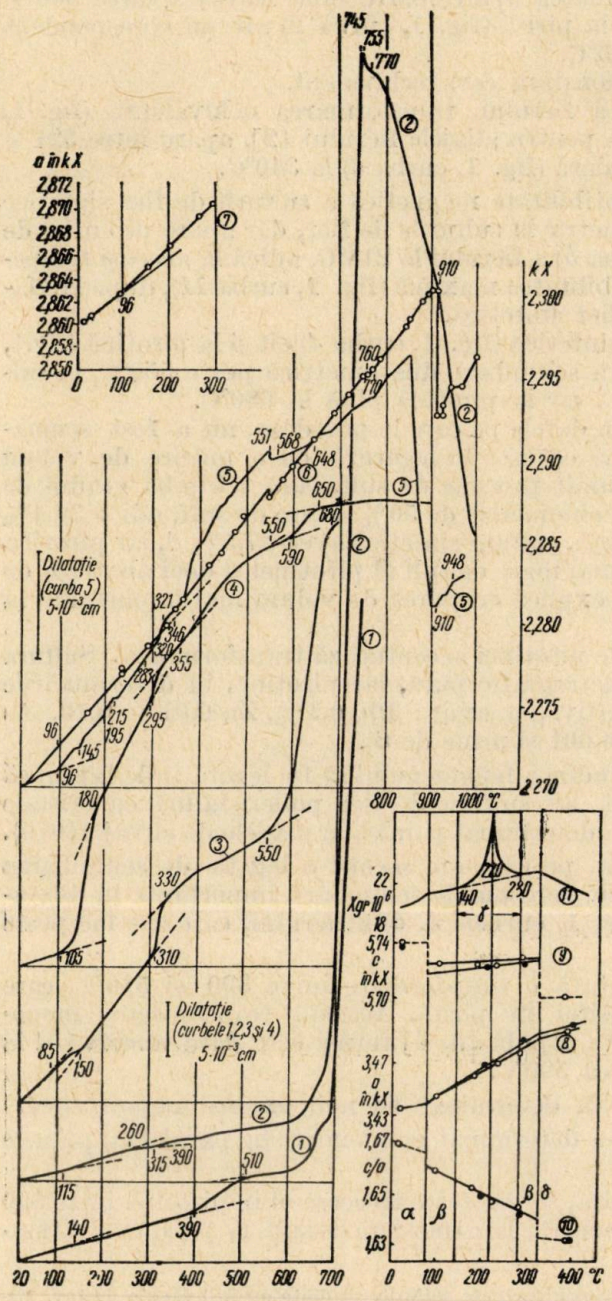


Fig. 1. — Dilatația și transformările fierului și sulfurilor de fier:

— *curba 1* — dilatația marcasitei;

— *curba 2* — dilatația piritei;

— *curba 3* — dilatația pirotinei;.

— *curba 4* — dilatația sulfurii de fier artificiale cu 37,5 % S; pentru curbele *1 — 4* condițiile au fost: probe de 1 cm lungime și 0,7 cm. diametru, încălzire cu 3°C pe min; pe înregistrarea optică originală, o dilatație de 5.10^{-3} cm este reprezentată prin 2,35 cm; micșorarea la tipar rezultă din scala grafică;

— *curba 5* — dilatația globală a unei probe de Fe de puritate mare (99,98 Fe, 0,009 O) cu lungime de 22 mm, scara redată grafic, în înregistrarea originală o dilatație de 5.10^{-3} cm fiind reprezentată prin 4,70 cm;

— *curba 6* — variația laturii unui cub corespunzător unui atom de fier în structura sa cristalină în unitățile kX în funcție de temperatură (dilatație reticulară) după [2], conform datelor din literatură; scara grafică în dreapta figurii;

— *curba 7* — variația parametrului rețelei fierului α în funcție de temperatură (2 — 4);

— *curbele 8, 9, 10, 11* (după H. Haraldsen [5] — susceptibilitatea și constantele rețelei aliajelor de fier (de tipul pirotinei), conținînd 52,16% atomi de S (○) și 52,38% atomi S (●) în funcție de temperatură.

La pirotină, transformarea apare foarte bine marcată între 300 şi 330°C (fig. 1, curba *3*), iar la pirită (fig. 1, curba *2*) are un corespondent dilatometric între 260 şi 315°C.

La marcasită nu se constată ceva echivalent.

În dilataţia globală a fierului, transformarea echivalentă (fig. 1, curba *5*), foarte importantă pentru aliajele fierului [2], apare între 321 şi 346°C, iar în dilataţia reticulară (fig. 1, curba *6*) la 346°C.

Schimbarea de susceptibilitate magnetică a sulfurii de fier sintetice nu este perceptibilă dilatometric la sulfurile de fier, dar apare pe curba de dilataţie globală (fig. 1, curba *5*) a fierului la 215°C, adică la aceeaşi temperatură la care apare susceptibilitatea maximă (fig. 1, curba *11*), după H.Haraldsen [1], la sulfura de fier sintetică.

Atît la sulfura de fier sintetică (fig. 1, curba *4*) cît şi la pirotină (fig.1, curba *3*), apare o importantă schimbare dilatometrică peste 550°C, la sulfura sintetică pînă la 650°C, iar la pirotină pînă la 680°C.

Această schimbare, din datele pe care le posedăm, nu a fost semnalată pînă acum. Socotim că ea este în legătură cu o mărire de volum datorită eliminării unui anumit procent de sulf, care schimbă gradul de abatere de la conţinutul stoechiometric de 50% atomi de sulf, adică 36,4% S în greutate. În cazul de faţă, sulfura sintetică avea 37,5% S, iar pirotina naturală 40%S. Procentul mai mare de sulf al pirotinei şi deci abaterea de la stoechiometrie mai mare explică creşterea de volum mai importantă la pirotină.

Poate că şi impurităţile pirotinei accentuează transformarea. Sulfura de fier artificială a fost spectrografic pură, iar pirotina, în determinările spectrografice [2]) semicantitative, a avut : Pb 0,1%, Zn 0,01 — 0,10, As 0,05 — 0,10, Ag 0,001, Sb 0,001 şi urme de Si.

Este posibil ca amplitudinea fenomenului să fie legată şi de faptul că pirotina a fost monocristal, iar sulfura de fier policristalină cu cristale mici. Dilataţia pirotinei s-a determinat paralel cu planele de clivaj {1010}.

Transformarea aceasta, pe care am socotit-o legată de schimbarea abaterii de la stoechiometrie, corespunde schimbării importante în dilataţia reticulară şi globală (fig. 1, curbele *5*, *6*) a fierului, care are loc peste 551°C.

La marcasită se constată o transformare între 390 şi 510°C, care corespunde trecerii marcasitei în pirită. Această transformare monotropă este considerată foarte rapidă [5, 6] totuşi este dată uneori [5] la 400°C, iar alteori [6] la circa 520°C.

Intervalul 390 — 510°C, determinat de noi, explică nepotrivirea.

Dilataţia marcasitei s-a determinat pe monocristal paralel cu planele de clivaj {011}.

În ceea ce priveşte pirita, se socoteşte trecerea ei în pirotină între 300 şi 500°C [7] [3]) în atmosferă neutră. În atmosferă de sulf, la presiunea atmo-

[2]) Determinările spectrografice pentru toate sulfurile studiate au fost făcute de tov. Venera Triţă la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

[3]) p. 94.

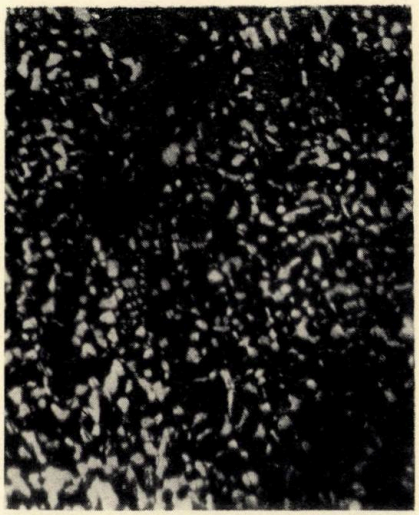


Fig. 2. — Pirotină obținută prin încălzirea piritei compacte la 1000°C în atmosferă de S_2 (în tub închis la un capăt), cu o viteză de încălzire de 3°C pe min și răcire cu cuptorul (mărire × 80).

Fig. 3. — Calcopirită la temperatura ambiantă (20°) (mărire × 80).

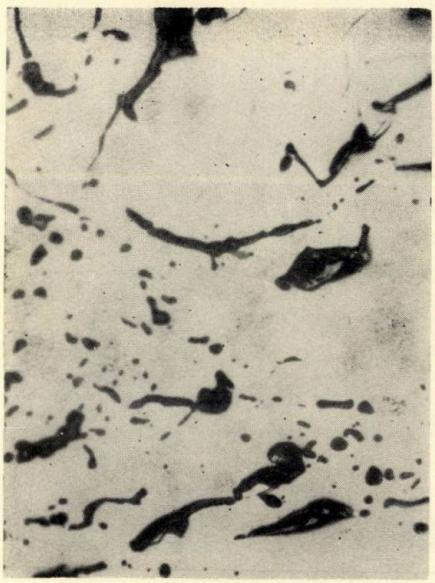


Fig. 4. — Calcopirită încălzită 20 min la 750°C (mărire × 80).

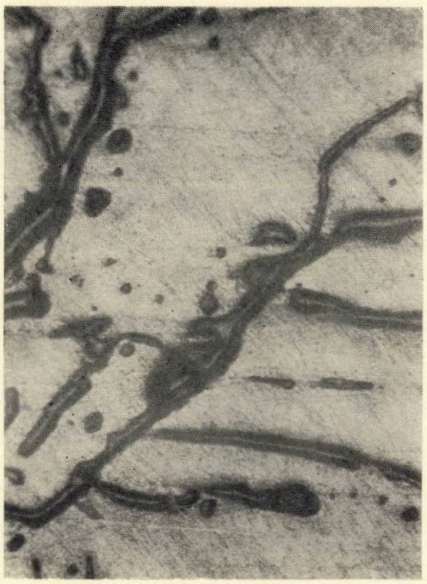


Fig. 5. — Calcopirită încălzită 20 min la 950°C (mărire × 80).

Fig. 6. — Calcopirită încălzită 20 min la 1000°C (mărire × 80).

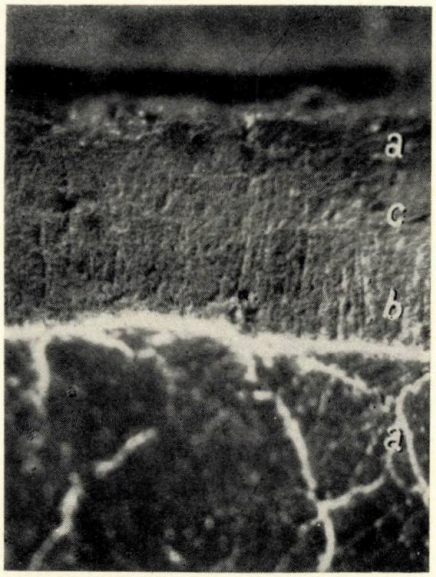


Fig. 7. — Oxidarea piritei în aer la 500°C după 20 min, cîmp negru (mărire × 80) :

a - pirită ; *b* — magnetită ; *c* — magnetită și hematită ; *d* — hematită

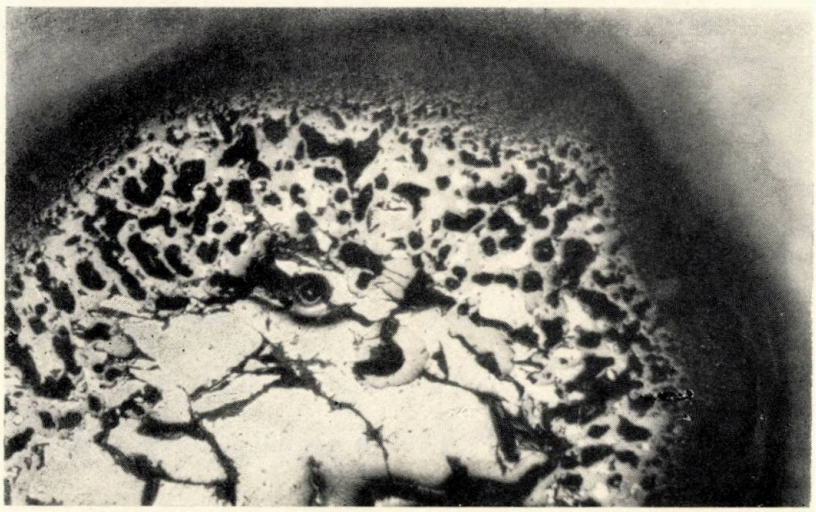


Fig. 8. — Oxidarea pirotinei monocristal la 500°C după 20 min (mărire × 80) ; pirotina apare alb-gri ; magnetita gri, gri-închis pînă la negru magnetită + hematită și hematită.

sferică la 570°C, se obţine un amestec de 50% pirită şi 50% pirotină [6][4]). În cazul nostru, la presiune de o atmosferă, la început în spaţiul mic de aer, începe degajarea de vapori de sulf peste 390°C ceea ce coincide cu o mică creştere a coeficientului de dilataţie.

Degajarea sulfului s-a accentuat cu creşterea temperaturii fără o schimbare marcată în dilataţie, care apare cu o creştere foarte mare de volum peste 600°C. Creşterea de volum se continuă pînă la 745°C, cînd pirita, în condiţiile noastre de lucru, adică atmosferă de vapori de sulf şi încălzire cu viteză de 3°C/min, trece total în pirotină.

Marcasita, după transformarea totală în pirită la 510°C se comportă întocmai ca pirita.

Pirita, compactă înainte de încălzire, la degajarea sulfului şi trecerea în pirotină devine foarte poroasă, la început cu grăunţi foarte mici şi neregulaţi, care peste 755°C, în condiţiile noastre de încălzire, încep să sinterizeze şi devin din ce în ce mai globulari.

După încălzire pînă la 1000°C şi răcire o dată cu cuptorul în atmosferă de sulf, pirotina formată are aspectul micrografic din figura 2.

Este de remarcat faptul că în timpul contracţiei datorite sinterizării, pe curba de dilataţie (fig. 1, curba *2*) apare o schimbare la 770°C, adică la punctul Curie al fierului. La 910°C, o dată cu transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului, apare o accentuare a contracţiei, ceea ce sugerează ideea că atomii de fier, în starea care determină structura γ a fierului, exercită forţe de coeziune mai mari, care accelerează sinterizarea pirotinei, aşa cum la fierul metalic determină micşorarea volumului ocupat în structură de atomul de fier şi trecerea de la numărul de coordonare 8 la 12.

Această constatare întăreşte părerea emisă de C. Benedicks [8] că se poate vorbi de atomi de fier într-o stare γ. În sprijinul ideii unor transformări de natură atomică ale fierului independente de aspectele cristalografice, care sînt consecinţe dictate şi de alte condiţii, s-au mai adus şi alte argumente [9 — 11].

Curbele de dilataţie a piritei trasate pe baghete confecţionate din monocristale sau pe baghete din material policristalin au apărut identice. Pirita policristalină, a cărei dilataţie este redată în figura *1*, curba *2*, a fost destul de pură, prezentînd ca impurităţi la analiza spectrografică Pb 0,1% şi urme de Si.

Din ansamblul constatărilor privind sulfurile de fier rezultă că, din punct de vedere dilatometric, atomii de fier sînt cei care determină punctele de transformare la sulfurile de tip pirotină.

În cazul piritei şi marcasitei, prezenţa sulfului în raportul atomic 2/1 faţă de fier maschează sau poate anihilează transformările dependente de atomul de fier, pînă la trecerea piritei în pirotină.

Aspectul micrografic al calcopiritei încălzite în spaţiul mic închis cu atmosferă de sulf rezultată din disocierea la diferite temperaturi este redat în figurile 3 — 6 iar dilataţia calcopiritei în figura 9.

Pe curba de dilataţie se vede că între 240 şi 260°C are loc o transformare a calcopiritei cu o însemnată micşorare de volum. Este probabil că

[4]) p. 734.

această schimbare de volum reprezintă o transformare a calcopiritei ($CuFeS_2$), legată de trecerea într-o structură asemănătoare cu a cubanitului ($CuFe_2S_3$). Temperatura dată de P. Ramdohr [6][5]) pentru această trecere este peste 250°C, ceea ce concordă în totul cu determinarea noastră. Din

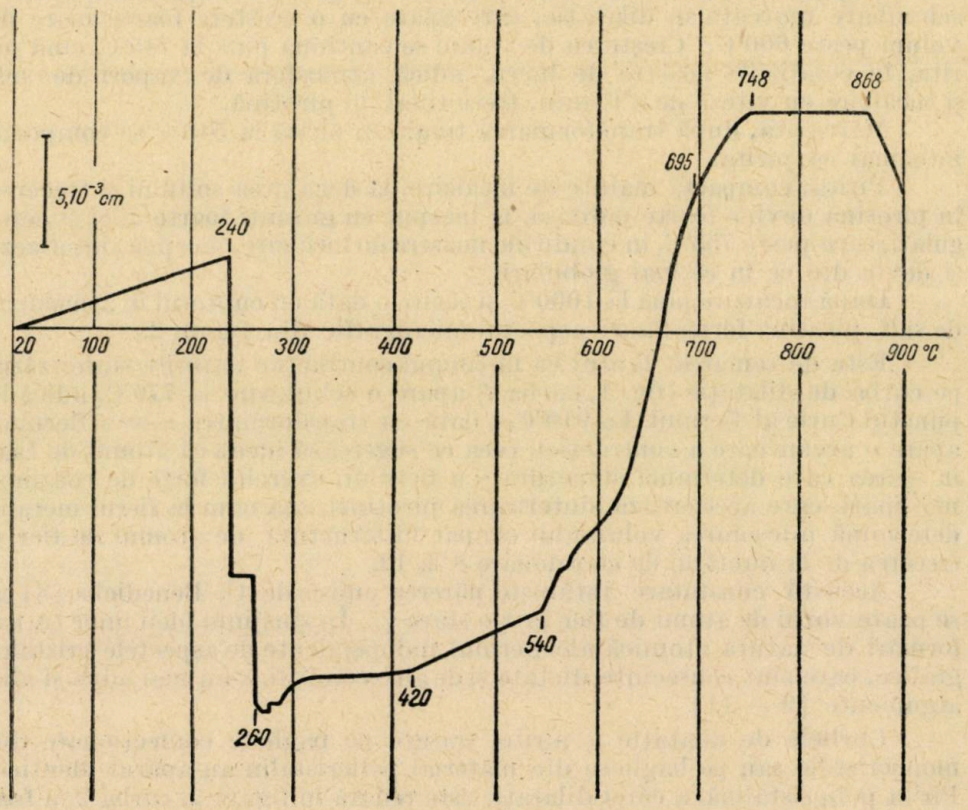


Fig. 9. — Dilatația calcopiritei în aceleași condiții ca la figura 1, curbele 1—4.

punct de vedere micrografic, probele încălzite pînă la 300°C şi răcite la temperatura ambiantă nu prezintă deosebiri sesizabile față de starea lor inițială. Nu sîntem încă în măsură să precizăm dacă transformarea este sau nu reversibilă.

Este interesant de observat că în dilatația globală a cuprului metalic (redată în figura 10, curba *1*, pentru cupru ecruisat şi în fig. 10, curba *2*, pentru cupru recopt) se observă în intervalul 232 — 255°C o anomalie dilatometrică, care e legată de recristalizarea cuprului [12 — 14], care are deci un rol în transformarea calcopiritei.

La temperatura de 420°C, coeficientul de dilatație (fig. 9) al calcopiritei crește. Este, probabil, transformarea care duce la o calcopirită de

[5]) p. 492.

temperatură înaltă, cristalizată cubic. Peste 549° C dilatația crește foarte repede pînă la circa 685°C, cînd ritmul de creștere se încetinește, iar transformarea se termină la 748°C.

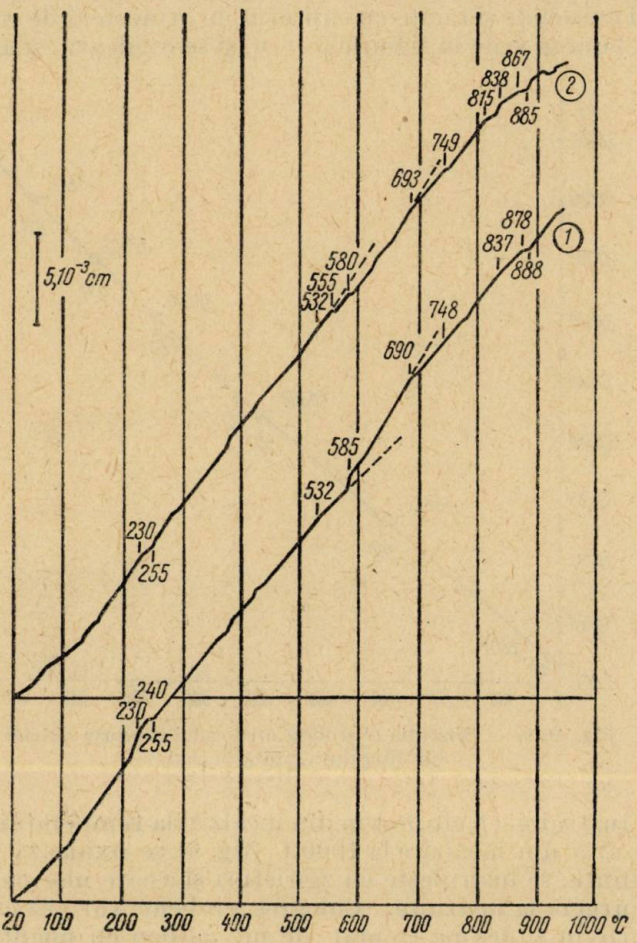


Fig. 10. — Dilatația cuprului în aceleași condiții ca la figura 1, curbele 1—4;

curba 1 — cupru ecruisat; *curba 2* — cupru recopt.

Această nouă transformare reprezintă trecerea calcopiritei în calcopirotină, care este [7][6]) o soluție solidă de $CuFeS_2$ — FeS, cu raportul $CuFeS_2$/FeS cuprins între 1 : 1 și 1 : 6.

După 748 și pînă la 868°C se pare că forma de calcopirotină obținută este stabilă. Dacă această formă corespunde formulei CuS.4FeS, luată în

[6]) p. 504.

considerare de H. Borchert după Blomstrand şi contestată de P.Romdohr [6][7]), sau soluţiei solide cu raportul $CuFeS_2 : FeS = 1 : 6$, rămîne un semn de întrebare.

Este de remarcat că formele de calcopirotină obţinute prin încălzire la temperaturi crescînde şi răcite cu cuptorul, în atmosferă de sulf, au aspecte diferite, aşa cum se vede în figurile 3 — 6, şi se oxidează cu atît mai repede

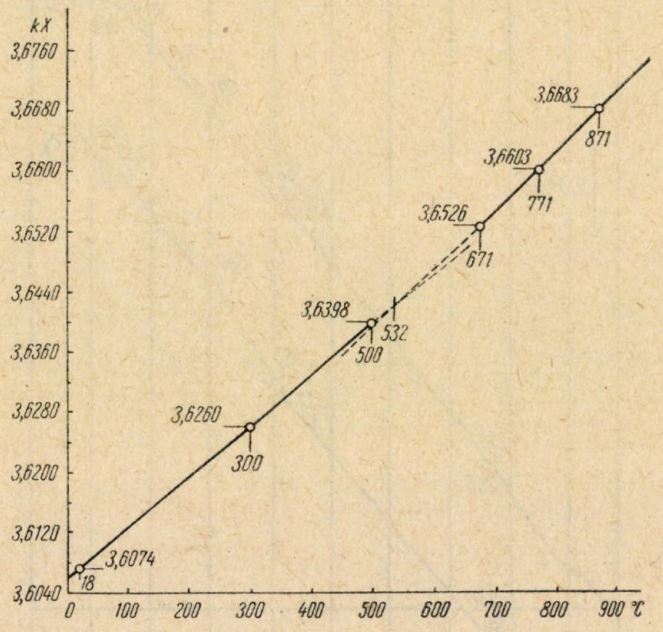


Fig. 10 a. — Dilataţia reticulară a cuprului conform datelor din literatura citată în text.

în aer, după lustruire, cu cît provin din încălziri la temperaturi mai ridicate. Proba provenită din încălzire la 1000°C (fig. 6) se oxidează foarte sensibil în cîteva minute, se lustruieşte cu zgîrieturi şi apare mai puţin dură, dînd aspecte de curgere la lustruire. Culoarea probelor variază cu temperatura de la care provin şi devine treptat de un galben cu nuanţă mai diferită de a calcopiritei, tinzînd spre portocaliu.

Punctul de început al transformării în calcopirită la 540°C este acelaşi cu punctul de schimbare a coeficientului de dilataţie reticulară a cuprului [12, 15] şi cu domeniul de schimbare de coeficient de dilataţie globală a cuprului, aşa cum se vede în figurile 10 şi 10*a*.

Terminarea transformării în calcopirotină între 685 şi 748°C are echivalent şi pe curbele de dilataţie globală între 690 şi 749°C (fig. 10), ca micşorare a coeficientului de dilataţie al cuprului.

---

[7]) p. 504.

Aceeași concordanță se constată între micșorarea de volum a calcopirotinei, care începe la 868°C, și micșorarea coeficientului de dilatație a cuprului metalic, peste 868°C.

Rezultă că transformările calcopiritei la încălzire sînt legate de schimbări ale atomului de cupru. De ce fierul nu influențează temperatura punctelor de transformare rămîne un semn de întrebare.

3. STUDIUL OXIDĂRII SULFURILOR ÎN AER

Problema oxidării în aer a sulfurilor studiate este prezentată numai pe bază de examen macroscopic și micrografic.

Monocristale de pirită încălzite la temperaturi crescînd cu cîte 50°C de la 100 pînă la 400°C, în spațiu mare de aer, au fost examinate macroscopic și microscopic pe fețele de cristalizare și pe spărturi, după încălzire și răcire.

Pirita încălzită o oră la 100°C a prezentat macroscopic o tentă numai foarte ușor galbenă, iar la microscopul binocular mici plaje alcătuite dintr-o peliculă portocalie puțin în relief în jurul defectelor de pe fețele cristalelor. Pelicula fină portocalie nu s-a dizolvat prin spălare cu apă, ceea ce arată că nu este formată din sulfat de fier, ci, probabil, din oxid de fier.

Pirita încălzită la 150°C s-a prezentat similar, cu plaje ceva mai mari, dar ici-colo au apărut la microscopul binocular, pe plajele portocalii roșcate cu irizații violet, și pete de culoare verde-albăstruie, care s-au dizolvat în apă, rămînînd în locul lor fondul portocaliu-roșcat mai subțire și mici porțiuni violete. Considerăm petele verzi-albăstrui formate din sulfat de fier, care a luat naștere sub acțiunea bioxidului de sulf și a oxigenului din aer pe socoteala peliculei de oxid de fier aderentă pe pirită.

Cristalele de pirită încălzite la 200, 250 și 300°C se prezintă similar, dar cu cantități mai mari atît de oxid, cît și de sulfat.

Fețele cristalelor de pirită încălzite la 350°C prezintă foarte puțin sulfat și mult mai mult oxid cu pronunțată nuanță roșie de hematită. În cîteva puncte au apărut pete mici albastre, insolubile în apă.

Pe fețele și spărturile cristalelor de pirită încălzite la 400°C domină oxidul albastru, înconjurat de cel portocaliu-roșcat cu zone violete. Sulfatul de fier nu mai apare.

La 450°C nu se mai distinge superficial decît hematită.

Pirita încălzită la 500°C prezintă un strat gros de oxizi. O secțiune lustruită manual, uscat, cu mare grijă, examinată în cîmp negru, are aspectul din figura 7. Pătura de oxizi are spre pirită dominant magnetită, care scade spre exterior, ajungîndu-se la hematită curată. Se remarcă așezarea columnară a oxizilor spre interior, unde e prezentă magnetita. Nu s-a constatat prezența sulfatului. Dungile luminoase din pirită sînt crăpături care apar luminoase în cîmp negru. S-a folosit cîmpul negru spre a putea observa bine și hematita, care dă reflexele specifice roșii.

Culorile peliculei de oxidare la temperaturi pînă la 400°C coincid în parte cu culorile de ordinul întîi la oxidarea fierului [16][8]), cu excepţia faptului că movul pe fondul piritei apare portocaliu-roşcat, iar violetul dă nuanţe spre roşul de hematită. Pelicula de oxizi formată pînă la 400°C, la încălzire care nu depăşeşte o oră, o considerăm formată din hematită, ca şi la fierul metalic.

Pirita încălzită la 550°C, chiar numai 30 min, se aprinde violent, îşi măreşte volumul şi crapă. Din cristalele sub 1,5 cm diametru se formează numai hematită, cu un mic miez de magnetită. La cristalele mai mari, miezul poate avea şi pirită.

În cazul pirotinei au fost examinate cristale păstrate 20 de ani în aer în colecţia laboratorului şi s-a constatat că la suprafaţa cristalelor au apărut pelicule de oxizi de culori asemănătoare celor amintite la pirită şi cu mult albastru. Nu s-a constatat apariţia sulfatului de fier.

Un monocristal de pirotină cu 40% S, încălzit în aer la 500°C, după secţionare şi lustruire apare la microscop (mărire × 80), în lumină reflectată, ca în figura 8. La exterior apare un strat de hematită cu grăunte fin, care trece treptat spre interior într-un amestec de hematită şi magnetită, apoi în magnetită curată cu grăunţi mai mari şi la sfîrşit într-o zonă de pirotină în magnetită şi magnetită în pirotină cu goluri mari. La centrul cristalului a rămas pirotina cu crăpături.

Un aspect similar, dar mai puţin clar, este redat pentru pirotină de P. Thornhill şi M. Pidgeon [17].

La contactul dintre pirotină şi magnetită nu este loc pentru prezenţa sulfatului primar.

Sulfura de fier artificială (37,5% S), încălzită la 500°, timp de 30 min, se prezintă analog cu pirotina, dar viteza de oxidare e mai mică. Pătura de magnetită cu sulfură şi magnetită cu hematită apare ca o dungă îngustă (fig. 11) între hematită şi sulfura cu crăpături, pe care se văd lentile de magnetită (fig. 11 şi 12). În literatură a fost dată o figură în care se vede contactul sulfură-magnetită [17] pentru troilită artificială (FeS). Concordanţa cu cele constatate de noi este perfectă. Nici în acest caz nu se poate lua în considerare existenţa sulfatului ca produs primar de oxidare.

Calcopirita ţinută mulţi ani în colecţie prezintă suprafeţele cristalelor şi spărturile lor oxidate cam cu aceeaşi gamă de culori pe care o are pirita la 300°C, adică portocaliu-roşcat, violet, roşu şi albastru-verzui. Materialul albastru-verzui se dizolvă în apă şi lasă dedesubt oxid, deci sîntem în prezenţa şi a sulfaţilor.

Calcopirita, încălzită 20 min la 500°C în aer şi lustruită, se prezintă la microscop (×80) ca în figura 13. Lustruirea s-a făcut uscat şi manual la început şi apoi final pe un disc cu suspensie de alumină în alcool izopropilic, aşa cum indică C. McCabe şi J. Morgan [18]. Spre a nu se sfărîma, probele au fost înglobate în balsam de Canada.

Pe figura 13 se disting o serie de transformări. În miezul cristalului de calcopirită supus la încălzire apare o structură cu fişii de calcozină roz

[8]) p. 20.

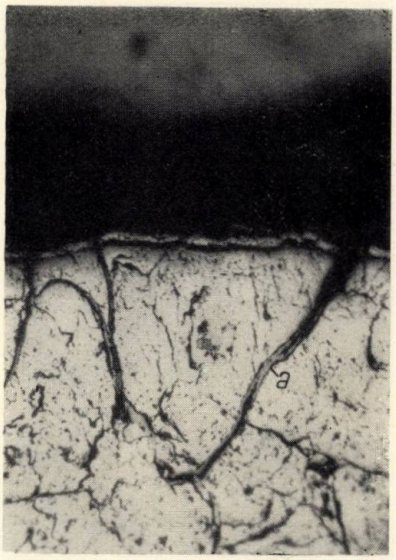


Fig. 11. — Sulfură de fier artificială (37,5 %S) încălzită 20 min la 500°C (mărire × 80). În alb-gri sulfura, gri ceva mai închis magnetită pe crăpături și între sulfură și masa neagră de hematită fină.

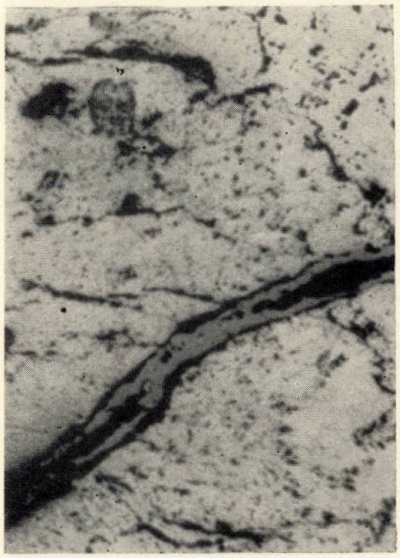


Fig. 12. — Detaliul zonei *a* din figura 11 (mărire × 330); magnetita în gri ceva mai închis, în negru goluri.

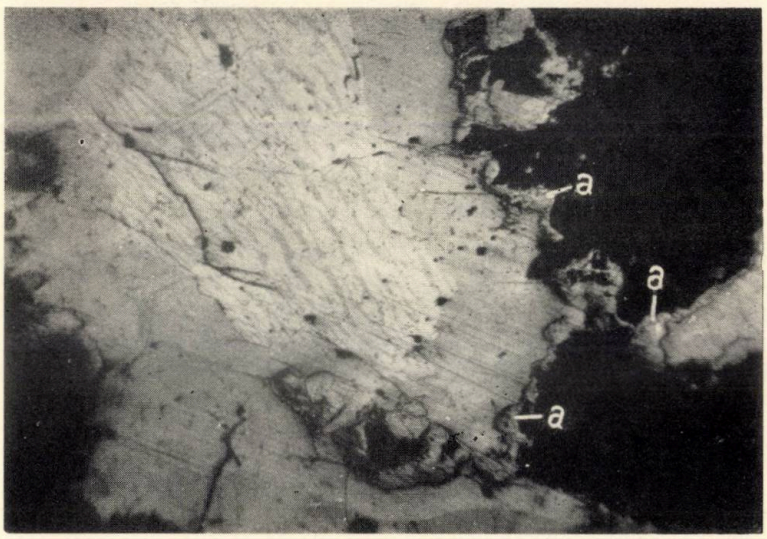


Fig. 13. — Oxidarea calcopiritei 20 min în aer la 500°C (mărire × 80). În centrul gri-deschis calcopirită, gri mai închis calcozină, la periferia calcozinei în gri mai deschis (*a*) e pirotina, în negru oxizi și goluri.

Fig. 14. — Oxidarea calcopiritei 20 min în aer la 550°C (mărire × 80) :

a — calcopirită + digenit ; *b* — digenit ; *c* — pirotină.

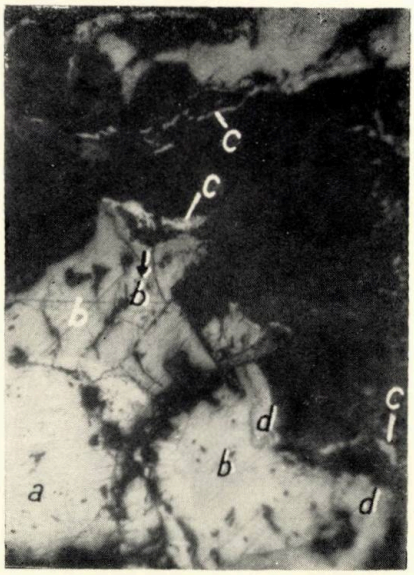


Fig. 15. — Aspect similar celui din figura 14, cu aceleaşi notaţii în care se vede mai bine $Cu_9(S,O)_5$ notat pe figură cu *d* şi raporturile lui cu pirotina.

Fig. 16. — Oxizi formaţi la încălzirea calcopiritei 20 min la 550°C (mărire × 550 în cîmp negru) ; zona şerpuită *c* are oxizi de fier cu resturi de pirotină, în rest amestec de oxizi.

(Cu_2S) (gri-închis în micrografie) pe fond de calcopirită de culoare galbenă specifică (gri-deschis în micrografie). Imediat spre exterior apare o pătură compactă din calcozină roz, urmată mai la exterior de porţiuni discontinue (pe figură gri mai deschis) de pirotină. Mai la exterior apare un amestec de oxizi de fier şi oxizi de cupru (fig. 16). Oxizii de fier formează aglomerări, păstrînd uneori (fig. 16, *c*) forma fragmentelor de pirotină separate în timpul oxidării. Constatarea apariţiei pirotinei ca mineral de tranziţie în procesul de oxidare a calcopiritei este un fapt nou, neremarcat în lucrările anterioare [17].

Considerăm că, sub acţiunea oxigenului din aer în procesul de formare a calcozinei din calcopirită, fierul migrează spre periferie, aşa cum este cunoscut pentru oxidarea metalului [16] [9]). Migrarea se petrece o dată cu a unei părţi din sulf, conform reacţiei :

$$2\ Cu\ Fe\ S_2 \rightarrow 2\ Cu\ S - Fe_2 + S_2.$$

La periferia probei încălzite în spaţiul relativ închis de masa de oxizi, fierul reacţionează cu sulful, conform reacţiei :

$$Fe_2 + S_2 = 2\ FeS.$$

Calcopirita, încălzită în aer la 550°C timp de 20 min, se transformă analog cu cea încălzită în aer la 500°C, dar se formează (fig. 14 şi 15), în loc de calcozină roz (Cu_2S), digenit albastru ($Cu_9\ S_5$), rar foarte puţină covelină intens albastră (Cu S) şi la periferie, imediat sub oxizi, o altă sulfură de un albastru mai gri, pe care o considerăm $Cu_9(S,O)_5$, adică un digenit pe cale de oxidare, ceea ce explică separarea lui cu o pătură de oxid de pirotina formată. Structura calcopirită-digenit din centru are, aşa cum s-a mai remarcat [17], un aspect Widmanstaetten.

În procesul de oxidare este de presupus că pirotina se oxidează mai departe ca orice pirotină şi de asemenea calcozina sau digenitul format, pentru care E. Peretti [19], C. McCabe şi J. Morgan [18] au arătat că se formează de la interior spre exterior următoarea succesiune în procesul de oxidare :

$$Cu_2\ S \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu_2O + CuSO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow CuO.CuSO_4 \rightarrow CuO.$$

4. CONCLUZII

Din ansamblul celor ce precedă se desprind o serie de concluzii :

— Transformările sulfurilor de fier în timpul încălzirii au loc la temperaturi la care se produc şi unele schimbări ale fierului, sesizabile în dilataţia sa reticulară sau globală.

— Temperaturile de transformare ale calcopiritei corespund celor din dilataţia cuprului. Influenţa fierului nu e sesizabilă, pentru motive pe care nu le întrevedem.

[9]) p. 47.

— Se precizează pe cale dilatometrică transformările sulfurilor studiate în timpul încălzirii lor.

— În procesul de oxidare a sulfurilor în aer studiate, în condiţiile menţionate în acest studiu, nu apar elemente care ar putea fi interpretate în sensul producerii primare, la scară macroscopică sau microscopică, a sulfaţilor. În aceste condiţii sulfaţii apar ca produse secundare, rezultate pe socoteala oxidului format în prezenţa bioxidului de sulf şi a oxigenului.

— posibilitatea existenţei unor sulfaţi primari ca fază metastabilă la scară submicroscopică poate fi încă discutată.

— Se evidenţiază pentru prima dată apariţia pirotinei în cursul oxidării calcopiritei.

Primită la redacţie la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Haraldsen, Z. anorg. Chem., *246*, 196 (1941).
2. O. Bolgiu, M. Bolgiu, Rev. Roumaine de Métallurgie, **VII**, *2*, 169 (1962).
3. E. A. Owen, E. L. Yates, Proc. Phys. Soc., *49*, 307 (1937).
4. E. A. Owen G. L. Williams, J. Sci. Inst., *31*, 49 (1954).
5. P. Ramdohr, Klockmann's, *Lehrbuch der Mineralogie*. Ed. 12, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1942, 307.
6. P. Ramdohr, *Die Erzmineralien*. Ed. 3, Akademie-Verlag, Berlin, 1960, 774.
7. В.И. Смирнов, *Металлургия меди и никеля*, Металлургиздат, Свердловск-Москва, 1950.
8. C. Benedicks, Revue de Métallurgie, **47**, *2*, 47 (1950).
9. M. Bolgiu, Rev. (Roumaine) de Métallurgie, **3**, *2*, 113 (1958).
10. O. Bolgiu, A. Dumitrescu, St. cerc. metalurg., *4*, 587 (1959).
11. O. Bolgiu, M. Bolgiu, Tr. Negrescu, Rev. Roumaine de Métallurgie, **6**, *1*, 9 (1961).
12. L. Clarebrough, M. Hargreaves, G. West, Proc. Roy. Soc. (London), *A 232*, 152 (1955).
13. M. Loretto, A. White, Acta Met., *9*, 512 (1961).
14. O. Bolgiu, A. Protopopescu, S. Cristea, St. cerc. metalurg., 7, *4* (1962) 415 ; Rev. Roumaine de Métallurgie, **8**, *2*, 43 (1963).
15. W. Hume-Rothery, K. W. Andrews, J. Inst. Met., **68**, 19 (1942).
16. U. R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals : scientific principles and practical applications*. Edward Arnold (Publishers) L.T.D., London, 1960.
17. P. Thornhill, L. Pidgeon, Trans. AIME, Journ. of Metals, *209*, July 989 (1957).
18. C. Mc Cabe, J. Morgan, Trans. AIME, Joun. of Metals, *208* (June 1956) 800 A.
19. E.Peretti, Discussions Faraday Soc., *4*, 174 (1948).

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC ÎN INFRAROŞU AL HIDRATĂRII ALUMINAŢILOR MONOCALCIC, MONOSTRONŢIC ŞI MONOBARIC ŞI A CIMENTURILOR SILICATICE DE CALCIU, STRONŢIU ŞI BARIU

DE

AL. BRANISKI

I. INTRODUCERE

În lucrarea *Analogiile şi deosebirile cimenturilor de calciu, stronţiu şi bariu* [1] s-a insistat asupra valorosului aport al cercetărilor paralele simultane asupra cimenturilor alcalino-pămîntoase analoge (de acelaşi tip) şi constituenţilor lor (silicaţii, aluminaţii, feriţii, aluminat-feriţii etc.) pentru lămurirea multor probleme importante încă nerezolvate, inclusiv hidratarea acestor cimenturi. Cu studiul descris aici se face un prim pas în acest nou domeniu de cercetare. Se studiază comparativ, cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu, hidratarea constituenţilor principali ai cimenturilor aluminoase alcalino-pămîntoase ($CaO.Al_2O_3$, $SrO.Al_2O_3$ şi $BaO.Al_2O_3$) şi hidratarea cimenturilor silicatice de calciu, stronţiu şi bariu de acelaşi tip.

Fenomenul hidratării constituenţilor cimenturilor a fost studiat pînă de curînd numai *indirect*, prin intermediul deshidratării, cu ajutorul balanţei termice şi analizei termodiferenţiale. Aici el este cercetat *direct*, pe baza modificărilor relaţiilor de legături chimice interatomice în molecule (transformări structurale) cu ajutorul fotometriei spectrale de absorbţie în infraroşu. Procedeul de înregistrare, interpretare şi valorificare a spectrelor de absorbţie în infraroşu este pentru chimia cimenturilor o metodă de cercetare foarte nouă, cu toate că importanţa analitică a comportării compuşilor organici faţă de radiaţiile infraroşii a fost constatată de aproape şase decenii şi a dus la metoda folosită azi în mod curent în chimia organică. Această metodă a pătruns foarte modest, în ultimele decenii, şi în practica chimiei anorganice.

Publicat în „Rev. roum. sci. techn.—Métallurgie", 1965, nr. 1.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 1, p. 137—153, Bucureşti, 1965

Spectroscopia de absorbție în infraroșu nu este, ca cercetarea roentgenografică, utilizabilă numai la substanțe cristaline. Ea permite în același timp și cercetarea relațiilor de legături chimice interatomice la substanțe necristaline (geluri). Cu ajutorul ei se poate deci urmări fenomenul legării apei și a bioxidului de carbon din aer la silicați, aluminați, feriți și tot felul de cimenturi.

Vibrațiile provocate de radiațiile infraroșii se evidențiază prin absorbția luminii anumitor lungimi de undă, respectiv numere de undă, care apar ca benzi de absorbție caracteristice pe spectrogramele în infraroșu.

La valorificarea spectrogramelor în infraroșu, benzile de absorbție *caracteristice* se atribuie vibrațiilor *anumitor* grupări de atomi.

Astfel, la aluminații alcalino-pămîntoși cercetați aci, vibrațiile de valență Al — O se atribuie benzilor cu numerele de undă între 700 și 900 cm^{-1}, iar la cimenturile silicatice de calciu, stronțiu și bariu, vibrațiile de valență Si — O, benzilor cu numerele de undă între 800 și 1 200 cm^{-1}. La rîndul lor, vibrațiile grupelor atomice $-CO_3$ se atribuie benzilor între 1 400 și 1 500 cm^{-1}, iar vibrațiile grupelor atomice O—H benzilor între 3 200 și 3 800 cm^{-1}. După felul cum apa este legată chimic în molecule, după cum avem de-a face cu grupări OH libere sau legate ca HOH, apar la hidratare diferite benzi caracteristice pe spectrogramele în infraroșu.

La interpretarea spectrogramelor acestei lucrări s-au observat în primul rînd amplasamentul, intensitatea și forma benzilor vibrațiilor de valență și deformare ale apei, respectiv grupărilor atomice —OH, amplasamentul și intensitatea benzilor vibrațiilor de valență și deformare ale grupărilor atomice Al—O și Si—O, cît și amplasamentul și intensitatea benzilor vibrațiilor de valență ale grupărilor $-CO_3$.

În cele ce urmează sînt indicate cîteva publicații interesante despre diferite studii spectroscopice de absorbție în infraroșu care au o legătură mai apropiată cu cercetările descrise aci.

Schwiete, Müller-Hesse și Planz [2] comunică în 1961 despre cercetarea reacțiilor în fază solidă a unor compuși din sistemul $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu și publică pentru prima oară spectrogramele în infraroșu ale aluminatului monobaric, $BaO.Al_2O_3$ și ortosilicatului de bariu, $2BaO.SiO_2$.

Glesmer și Rieck [3] se ocupă de legarea chimică a apei, ca grupări atomice —OH și grupări HOH, în sistemele $Al_2O_3 - H_2O$, $SiO_2 - H_2O$ și $Fe_2O_3 - H_2O$.

Într-o lucrare despre cimenturi pozzolanice rezistente la atacuri chimice, Turriziani și Rio [4] publică spectrograma în infraroșu a unui puzzolan și comunică despre legarea apei ca grupări atomice —OH și grupări HOH în puzzolane.

Hunt [5] cercetează absorbția în infraroșu a cîtorva compuși din sistemul $CaO - SiO_2 - H_2O$, iar Kalousek și Roy [6] văd în spectroscopia în infraroșu o nouă metodă pentru determinarea apei legate chimic.

Lehmann și Dutz [7], în fine, cercetează amănunțit, pe cale spectroscopică în infraroșu, hidratarea cîtorva constituenți ai clinkerelor de ciment.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Materii prime folosite și produse obținute pentru cercetări ulterioare*

Aluminații monocalcic $CaO.Al_2O_3$, monostronțic $SrO.Al_2O_3$ și monobaric $BaO.Al_2O_3$ și trei cimenturi silicatice de calciu, stronțiu și bariu analoge (de același tip) au fost preparate prin arderea pînă la sinterizare a unor amestecuri corespunzătoare, într-un cuptor cu gaz metan, la temperaturi de 1 400 pînă la 1 650°C.

Materiile prime chimic pure folosite au fost : carbonat de calciu $CaCO_3$, carbonat de stronțiu $SrCO_3$, carbonat de bariu $BaCO_3$, alumină Al_2O_3 și hidroxid de fer $Fe(OH)_3$ (Merck-Darmstadt), oxid de magneziu MgO, carbonat de sodiu Na_2CO_3 și carbonat de potasiu K_2CO_3 (Schering — Kahlbaum — Berlin) și ca silice amorfă SiO_2, „Aerosil" (Degussa — Frankfurt). Din diferitele amestecuri de materii prime s-au modelat bile mici (∅ 3 mm), care au fost arse în creuzete refractare de electrocorindon la temperaturi corespunzătoare de sinterizare. Numai bilele sinterizate din interiorul creuzetelor, neimpurificate prin reacția cu pereții creuzetelor, au fost utilizate, după măcinare, pentru cercetările de hidratare.

Prepararea aluminaților alcalino-pămîntoși și a cimenturilor alcalino-pămîntoase nu s-a făcut, ca de obicei, pe folii de platină sau în creuzete de platină, deoarece acestea ar fi fost puternic atacate de carbonatul de bariu și de compușii de bariu rezultați, cu formare de platinat de bariu.

2. *Analiza chimică și potențială a cimenturilor tip preparate*

Cimenturile preparate au fost cimenturi silicatice de calciu, stronțiu și bariu analoge, de tip Ferrari sau brownmilleritic. La prepararea lor s-au inclus ca materii prime și oxid de magneziu, carbonat de sodiu și carbonat de potasiu, pentru a face posibilă formarea alitului de calciu, alitului de stronțiu și alitului de bariu, cît și formarea beliților corespunzători [1] de calciu, stronțiu și bariu.

Analiza chimică și analiza potențială a cimenturilor silicatice de calciu, stronțiu și bariu cercetate aici sînt arătate în tabela 1.

3. *Hidratarea aluminaților alcalino-pămîntoși și a cimenturilor de calciu, stronțiu și bariu obținuți*

Operațiile de hidratare s-au făcut pe sticle de ceasornic, la temperatura camerei (20°C), prin amestecarea aluminaților cu 100% și a cimenturilor silicatice cu 75% apă și ținerea probelor la aer umed în vase ermetic închise.

Durata hidratării a fost, corespunzător vitezelor de hidratare, la aluminații alcalino-pămîntoși : 1 oră, 1 zi și 7 zile, iar la cimenturile sili-

Tabela 1

Analize chimice şi potenţiale ale cimenturilor silicatice de calciu, stronţiu şi bariu

Ciment silicatic de calciu				Ciment silicatic de stronţiu				Ciment silicatic de bariu			
Analiza chimică %		Analiza potenţială %		Analiza chimică %		Analiza potenţială %		Analiza chimică %		Analiza potenţială %	
SiO_2	22,30	Silicat tricalcic, $3CaO.SiO_2$	45	SiO_2	14,03	Silicat tristronţic, $3SrO.SiO_2$	45	SiO_2	10,11	Silicat tribaric, $3BaO.SiO_2$	45
Al_2O_3	4,40	Silicat dicalcic, $2CaO.SiO_2$	30	Al_2O_3	3,17	Silicat distronţic, $2SrO.SiO_2$	30	Al_2O_3	2,45	Silicat dibaric, $2BaO.SiO_2$	30
Fe_2O_3	6,91	Aluminat-ferit-tetracalcic,		Fe_2O_3	5,10	Aluminat-ferit-tetrastronţic,		Fe_2O_3	3,83	Aluminat-ferit-tetrabaric,	
CaO	62,39	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	21	SrO	73,70	$4SrO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	21	BaO	79,61	$4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	21
MgO	2,00	Periclaz, MgO, liber şi în alitul de calciu	2	MgO	2,00	Periclaz, MgO, liber şi în alitul de stronţiu	2	MgO	2,00	Periclaz, MgO, liber şi în alitul de bariu	2
Na_2O	1,00	Oxid de sodiu şi oxid de potasiu volatilizat şi în belitul de calciu	1	Na_2O	1,00	Oxid de sodiu şi oxid de potasiu volatilizat şi în belitul de stronţiu	1	Na_2O	1,00	Oxid de sodiu şi oxid de potasiu valatilizat şi în belitul de bariu	1
K_2O	1,00		1	K_2O	1,00		1	K_2O	1,00		1
Total	100,00	Total	100	Total	100,00	Total	100	Total	100,00	Total	100

catice alcalino-pămîntoase : 1 zi, 7 și 28 de zile. Cum la hidratarea compușilor chimici au loc schimbări în relațiile de legături interatomice, cît și modificări structurale moleculare, modul fixării apei în interiorul moleculelor a putut fi dedus ușor din cercetările spectrofotometrice de absorbție în infraroșu făcute în această lucrare.

Înaintea cercetării probelor pe cale spectrofotometrică în infraroșu, ele au fost de fiecare dată eliberate de excesul de apă absorbită, prin ținerea timp de 15 min în etuvă la 105°C.

4. *Cercetările spectroscopice de absorbție în infraroșu*

Spectrele de absorbție în infraroșu ale probelor de hidratare au fost realizate cu ajutorul unui fotometru spectral automat pentru domeniul infraroșu UR 10, VEB, Carl Zeiss, Jena [1].

Metoda pastilelor transparente, cu adaos de bromură de potasiu, a fost folosită aci, deoarece ea este cantitativă și permite realizarea celor mai bune spectre pentru cercetări de hidratare. Un mg, respectiv 2 mg de substanță foarte fin măcinată (1 mg pentru aluminații alcalino-pămîntoși și 2 mg pentru cimenturile silicatice de Ca, Sr și Ba) au fost amestecate intim și omogenizate perfect cu cantitatea necesară de bromură de potasiu, apoi transformate prin presare în pastile transparente. Bromura de potasiu, KBr, curge sub presiune chiar la rece și se solidifică după reducerea presiunii, formînd o masă clară, transparentă, care conține, răspîndite uniform, granule fine de aluminați alcalino-pămîntoși sau cimenturi silicatice alcalino-pămîntoase. Pastilele de bromură de potasiu prezintă marele avantaj de a putea fi păstrate (uscat) timp de ani de zile pentru alte cercetări de tot felul.

În spectrele de absorbție în infraroșu din figurile 1—6 s-au reprodus frecvențele vibrațiilor într-o scară uniformă de numere de undă, cu numai cîteva indicații asupra lungimilor de undă corespunzătoare.

Transmisia radiațiilor infraroșii este notată în spectrograme crescînd de jos în sus, absorbția deci crescînd de sus în jos, iar numerele de undă crescînd de la dreapta spre stînga.

Pentru a garanta o cît mai bună vedere de ansamblu asupra schimbărilor de imagini ale interferențelor, respectiv benzilor de absorbție, s-au plasat în figurile 1—6 una sub alta în ordinea duratei de hidratare, spectrele în infraroșu.

III. INTERPRETAREA SPECTROGRAMELOR DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU OBȚINUTE

Figurile 1—3 reproduc spectrogramele de absorbție în infraroșu ale aluminatului monocalcic $CaO.Al_2O_3$ (fig. 1), aluminatului monostronțic $SrO.Al_2O_3$ (fig. 2) și aluminatului monobaric $BaO.Al_2O_3$ (fig. 3), înainte și după 1 oră, 1 zi și 7 zile de hidratare.

[1] Spectrele infraroșii ale aluminaților și cimenturilor interpretate în această lucrare au fost realizate de către tov. ing. Mihai I. Elian, căruia îi aduc și pe această cale mulțumirile mele.

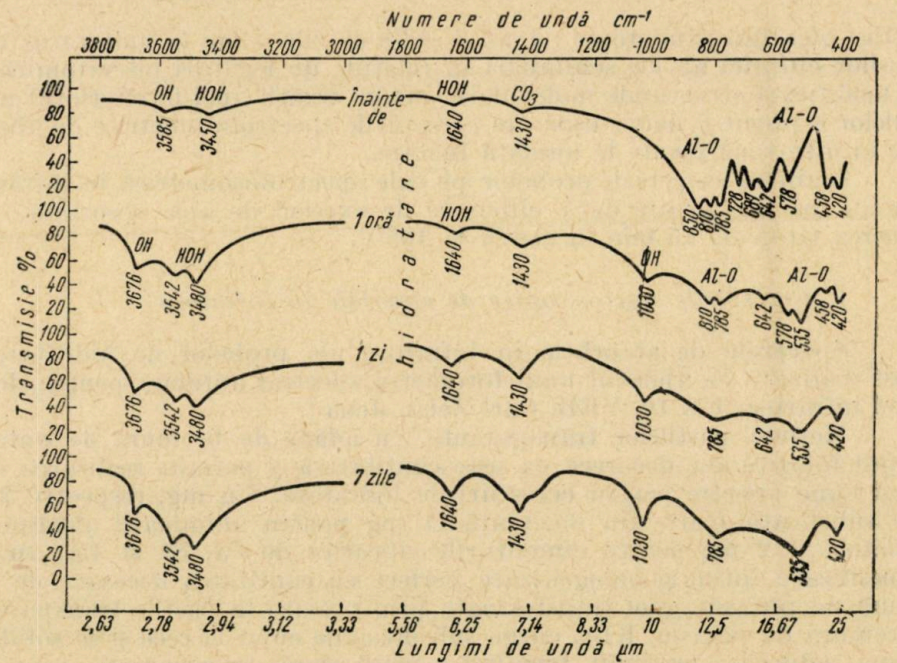


Fig. 1. — Spectrograma în infraroșu a aluminatului monocalcic, $CaO.Al_2O_3$

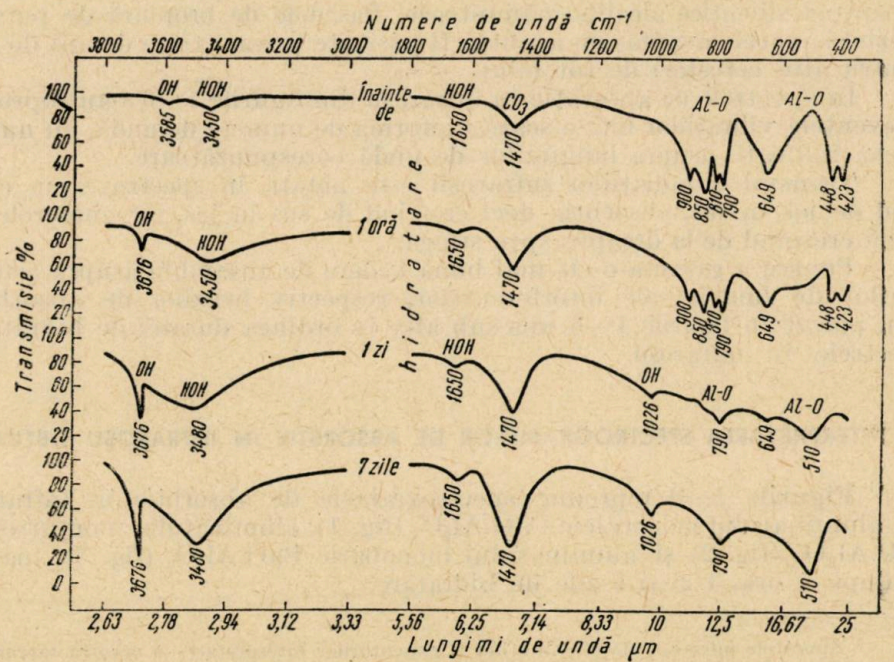


Fig. 2. — Spectrograma în infraroșu a aluminatului monostronțic, $SrO.Al_2O_3$

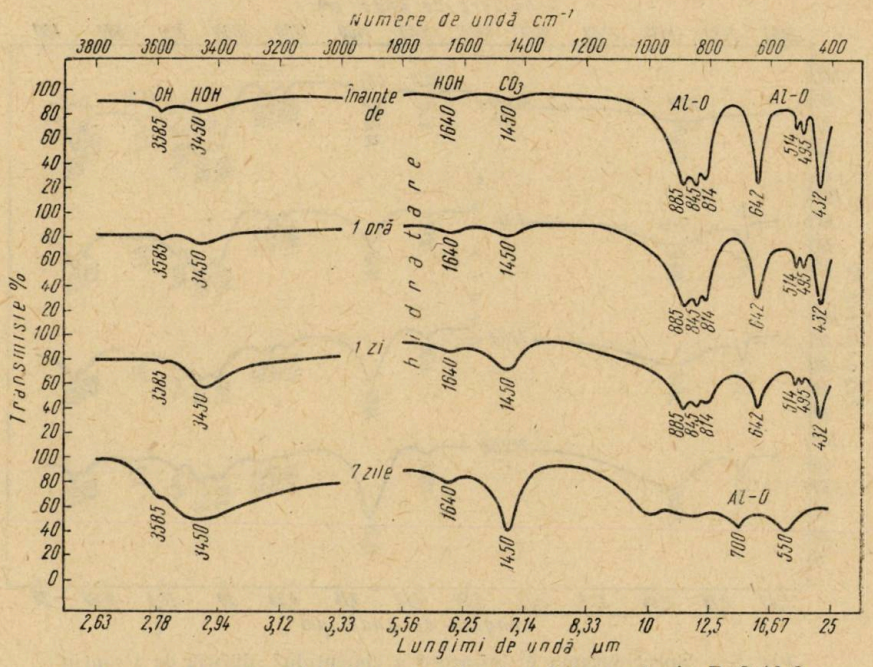


Fig. 3. — Spectrograma în infraroşu a aluminatului monobaric, $BaO.Al_2O_3$

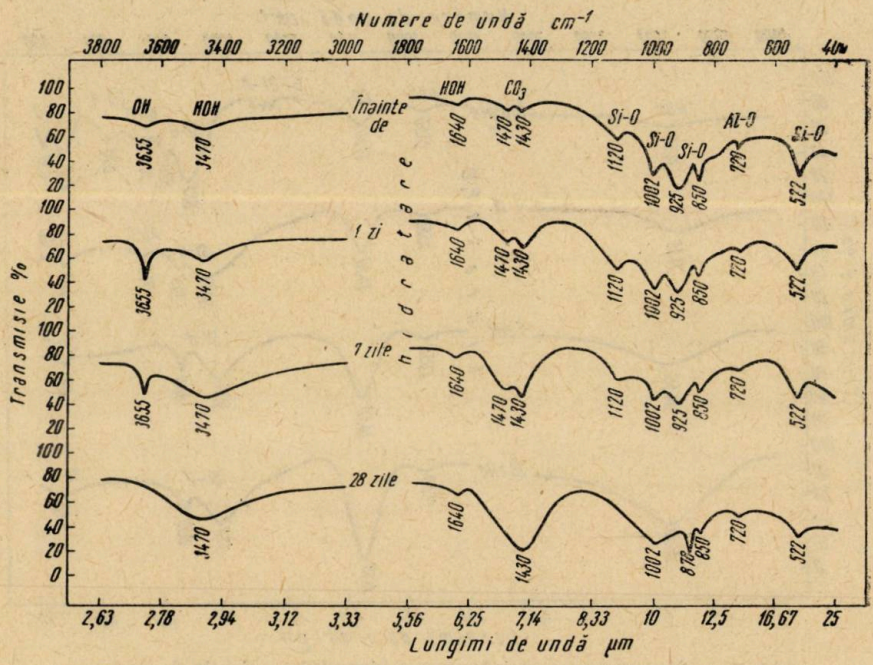


Fig. 4. — Spectrograma în infraroşu a cimentului silicatic de calciu

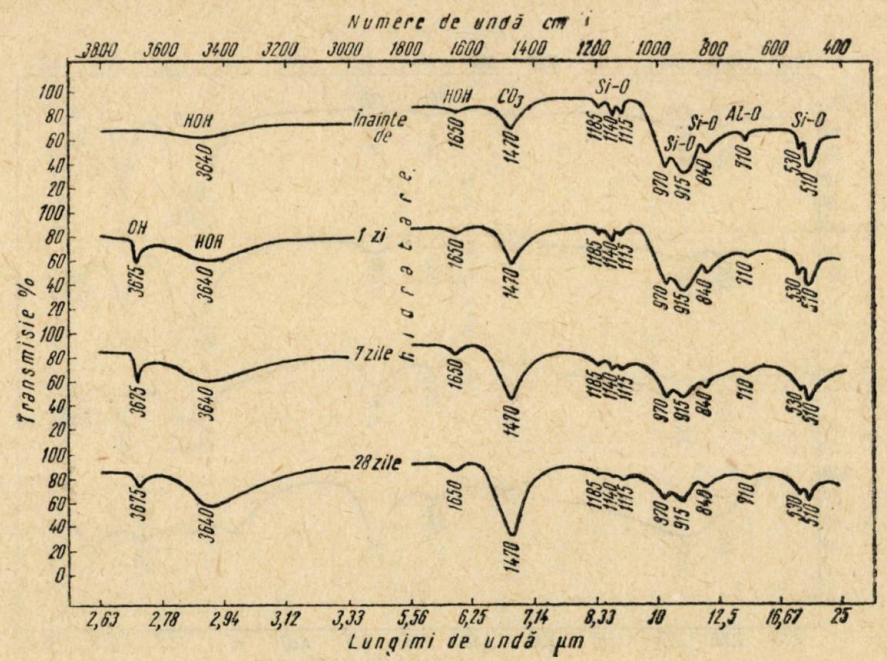


Fig. 5. — Spectrograma în infraroșu a cimentului silicatic de stronțiu

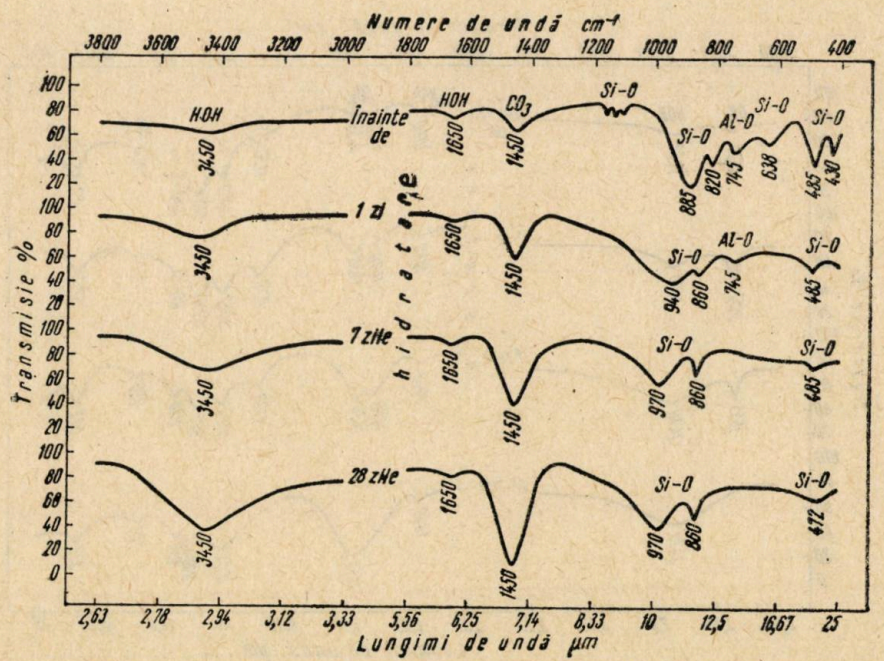


Fig. 6. — Spectrograma în infraroșu a cimentului silicatic de bariu

Figurile 4—6 arată spectrogramele de absorbție în infraroșu ale celor trei cimenturi silicatice alcalino-pămîntoase de același tip (constitutiv analoge), cu compoziția chimică și mineralogică indicată în tabela 1, și anume : figura 4 a unui ciment de calciu (de tip Ferrari sau brown-milleritic) ; figura 5 a unui ciment de stronțiu și figura 6 a unui ciment de bariu înainte și după 1 zi, 7 și 28 de zile de la hidratare.

Interpretarea spectrogramelor obținute din figurile 1—6 reiese din tabelele 3 și 4.

Intensitățile relative ale benzilor de absorbție sînt reprezentate prin așa-numiții „indici de intensitate de absorbție" de la 1 la 10. În tabelele 3 și 4 cifrele înainte de liniuță reprezintă numărul de undă în cm^{-1}, iar cifra după liniuță intensitatea relativă a corespunzătoarei benzi de absorbție, conform tabelei 2.

Tabela 2

Intensitățile relative ale benzilor de absorbție

Indicile de intensitate de absorbție	Transmisia în % (fig. 1—6)
1	100 pînă la 90
2	90 „ „ 80
3	80 „ „ 70
4	70 „ „ 60
5	60 „ „ 50
6	50 „ „ 40
7	40 „ „ 30
8	30 „ „ 20
9	20 „ „ 10
10	sub 10

Așa, de exemplu, 728/8 înseamnă că maximul vibrației respective are numărul de undă 728 cm^{-1} și indicele de intensitate de absorbție 8.

Din tabela 3 și figurile 1—3 se pot deduce următoarele privitor la benzile de vibrație ale aluminaților alcalino-pămîntoși :

Vibrațiile de valență ale grupărilor OH libere au numere de undă între 3 676 și 3 585 cm^{-1} și „indici de intensitate de absorbție" între 1 și 8 (după 7 zile de hidratare). Vibrațiile de valență ale asociatelor grupări OH (din apa legată chimic în moleculă) au numere de undă între 3 542 și 3 450 cm^{-1} și indici de intensitate de absorbție între 2 și 8 (după 7 zile de hidratare).

Benzile de vibrație de deformare ale grupărilor OH libere din rețea sînt situate între 1 030 și 1 026 cm^{-1} și au indici de intensitate de absorbție între 5 și 6.

Benzile de vibrație de deformare HOH ale grupărilor OH legate (ca apă de constituție) sînt plasate între 1 650 și 1 640 cm^{-1} și au, în contrast cu precedentele, chiar după 7 zile de hidratare, indici de intensitate de absorbție relativ mici, de numai 2 pînă la 3.

Tabela 3

Interpretarea spectrogramelor de absorbţie în infraroşu din figurile 1—3 ale aluminaţilor alcalino-pământoşi

Felul vibraţiilor	$CaO.Al_2O_3$ Aluminatul monocalcic				$SrO.Al_2O_3$ Aluminatul monostronţic				$BaO.Al_2O_3$ Aluminatul monobaric			
	nehidrat	hidrat			nehidrat	hidrat			nehidrat	hidrat		
		1 oră	1 zi	7 zile		1 oră	1 zi	7 zile		1 oră	1 zi	7 zile
Vibraţii de valenţă ale:												
Grupărilor OH libere	—	3 676/5	3 676/5	3 676/5	—	3676/3	3 676/7	3 676/8	—	—	—	—
„ „ „	3 585/2	—	—	—	3 585/1	—	—	—	3 585/2	3 585/3	3585/3	3 585/4
Grupărilor OH legate ca HOH	—	3 542/5	3 542/6	3 542/7	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ „ „ „	—	3 480/6	3 480/6	3 480/8	—	—	3 480/6	3 480/7	—	—	—	—
„ „ „ „ „	3 450/2	—	—	—	3 450/2	3 450/4	—	—	3 450/2	3 450/3	3 450/5	3 450/6
Grupărilor CO_3	1 430/2	1 430/3	1 430/4	1 430/5	1 470/3	1 470/5	1 470/6	1 470/7	1 450/1	1 450/2	1 450/3	1 450/6
Grupărilor Al — O	—	—	—	—	900/8	900/7	—	—	885/8	885/8	885/6	—
„ „ „	850/10	—	—	—	850/9	850/8	—	—	845/8	845/8	845/6	—
„ „ „	810/10	810/8	—	—	810/8	810/8	—	—	814/8	814/8	814/6	—
„ „ „	785/10	785/8	785/7	785/7	790/8	790/8	790/7	790/7	—	—	—	—
„ „ „	728/8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	700/6
Vibraţii de deformare ale:												
Grupărilor OH legate ca HOH	1 640/2	1 640/2	1 640/3	1 640/3	1 650/2	1 650/2	1 650/3	1 650/2	1 640/1	1 640/2	1 640/2	1 640/3
Grupărilor OH libere	—	1 030/6	1 030/6	1 030/6	—	—	1 026/5	1 026/5	—	—	—	—
Grupărilor Al — O	687/9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ „	642/9	642/8	642/7	—	649/7	649/8	649/7	—	642/8	642/7	642/6	—
„ „ „	578/8	578/9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	550/6
„ „ „	—	535/9	535/8	535/8	—	—	510/9	510/10	514/4	514/5	514/4	—
„ „ „	—	—	—	—	—	—	—	—	495/4	495/5	495/4	—
„ „ „	458/9	458/7	—	—	448/8	448/8	—	—	—	—	—	—
„ „ „	420/9	420/8	420/7	420/7	423/8	423/7	—	—	—	—	—	—

Tabela 4

Interpretarea spectrogramelor de absorbție în infraroșu din figurile 4–6 ale cimenturilor silicatice alcalino-pământoase

Felul vibrațiilor	Ciment de calciu				Ciment de stronțiu				Ciment de bariu			
	nehidratat	hidratat			nehidratat	hidratat			nehidratat	hidratat		
		1 zi	7 zile	28 zile		1 zi	7 zile	28 zile		1 zi	7 zile	28 zile
Vibrații de valență ale:												
Grupărilor OH libere	3 655/3	3 655/6	3 655/6	—	—	3 675/5	3 675/5	3 675/3	—	—	—	—
Grupărilor OH legate ca HOH	3 470/4	3 470/4	3 470/6	3 470/6	3 460/4	3 460/4	3 460/4	3 460/5	3 450/2	3 450/3	3 450/4	3 450/7
Grupărilor CO_3	1 470/2	1 470/3	1 470/5	—	1 470/4	1 470/5	1 470/6	1 470/7	—	—	—	—
„ „	1 430/2	1 430/4	1 430/6	1 430/8	—	—	—	—	1 450/4	1 450/5	1 450/6	1 450/9
Grupărilor Si — O	—	—	—	—	1 185/2	1 185/2	1 185/2	1 185/2	1 160/2	—	—	—
„ „ „	—	—	—	—	1 140/3	1 140/3	1 140/3	1 140/2	1 135/3	—	—	—
„ „ „	1 120/5	1 120/5	1 120/4	—	1 115/2	1 115/2	1 115/3	1 115/3	1 110/2	—	—	—
„ „ „	1 002/7	1 002/7	1 002/6	1 002/8	970/7	970/6	970/6	970/4	—	940/6	970/5	970/6
„ „ „	925/8	925/7	925/6	878/8	915/7	915/7	915/6	915/4	885/8	860/6	860/4	860/6
„ „ „	850/8	850/6	850/5	850/7	840/6	840/5	840/5	840/3	820/7	—	—	—
Grupărilor Al—O	720/5	720/4	720/4	720/6	710/4	710/4	710/4	710/3	745/6	745/5	—	—
Vibrații de deformare ale:												
Grupărilor OH legate ca HOH	1 640/2	1 640/2	1 640/3	1 640/4	1 650/2	1 650/2	1 650/2	1 650/2	1 650/3	1 650/2	1 650/2	1 650/2
Grupărilor Si — O	—	—	—	—	—	—	—	—	638/5	—	—	—
„ „ „	522/7	522/5	522/6	522/7	530/5	530/5	530/5	530/4	—	—	—	—
„ „ „	—	—	—	—	510/7	510/6	510/6	510/4	485/7	485/5	485/3	—
„ „ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	472/4

Vibrațiile grupărilor $-CO_3$ au trei feluri de numere de undă, și anume 1 470, 1 450 și 1 430 cm^{-1} și indici de intensitate între 1 și 7.

Benzile de vibrație antisimetrice de valență ale grupărilor Al — O se întind de la 900 pînă la 700 cm^{-1} și au, înainte de hidratare și după o hidratare de o oră, intensități de 7 pînă la 10, în timp ce benzile de vibrație de deformare Al — O corespunzătoare se plasează între 687 și 420 cm^{-1} și prezintă intensități foarte diferite.

Pentru benzile de vibrație de absorbție în infraroșu ale cimenturilor alcalino-pămîntoase rezultă din tabela 4 și din figurile 4—6 următoarele :

Benzile de valență ale grupărilor OH libere (nelegate în rețea, provenite din hidroxizii $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ sau $Ba(OH)_2$, care au luat naștere prin hidratarea cimenturilor respective) au aici numerile de undă 3 675 și 3 655 cm^{-1}, cu intensități între 6 și 3.

Benzile de valență ale grupărilor OH asociate (legate ca HOH) au numere de undă între 3 470 și 3 450 cm^{-1} și intensități între 2 și 7.

Benzile de deformare ale grupărilor OH legate ca HOH sînt situate la 1 650 și 1 640 cm^{-1}, cu intensități între 2 și 4.

Benzile de vibrație de valență ale grupărilor $-CO_3$ au numere de undă între 1 470 și 1 430 cm^{-1}, intensitățile lor crescînd de la 2 la 9.

Benzile de vibrație de valență ale grupărilor Si—O sînt plasate între 1 185 și 820 cm^{-1}, cu intensitățile între 2 și 8, iar benzile de deformare corespunzătoare se întind de la 638 la 472 cm^{-1}, cu intensități între 3 și 7.

Vibrațiile de valență ale legăturilor Al—O din molecule au numere de undă între 745 și 710 cm^{-1} și indici de intensitate de absorbție între 3 și 6.

Interpretările tuturor amănuntelor diferitelor benzi de vibrație ale aluminaților monoalcalino-pămîntoși și ale cimenturilor silicatice alcalino-pămîntoase înainte și după hidratare se pot deduce *direct* din tabelele 3 și 4, respectiv din figurile 1—6.

IV. VALORIFICAREA INDICAȚIILOR REZULTATE DIN INTERPRETAREA SPECTROGRAMELOR DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU OBȚINUTE

1. *Spectrogramele aluminaților alcalino-pămîntoși*

Aluminații monoalcalino-pămîntoși absorb în genere razele infraroșii numai sub 900 cm^{-1}, atunci cînd în rețelele lor nu se găsesc grupări OH, respectiv molecule de apă, sau cînd nu a avut loc o carbonatare. Aceasta nu se realizează totuși în practică, deoarece aluminații alcalino-pămîntoși absorb imediat, foarte intens, vaporii de apă și bioxidul de carbon din aer.

Benzile vibrațiilor de valență ale grupărilor OH se înregistrează la acești aluminați între 3 400 și 3 700 cm^{-1}, benzile de deformare HOH între 1 640 și 1 650 cm^{-1} și benzile de valență ale grupărilor $-CO_3$ între 1 430 și 1 470 cm^{-1}.

Tipic pentru aluminații alcalino-pămîntoși cercetați aci este domeniul spectral 700 pînă la 900 cm^{-1}, cu maxime foarte pronunțate între

785 și 900 și maxime de absorbție principale la 845 sau 850 cm^{-1}, atribuite vibrațiilor de valență antisimetrice ale legăturilor chimice dintre atomii de aluminiu și oxigen, adică ale grupărilor Al—O.

Benzile de vibrație de deformare ale legăturilor chimice dintre atomii Al și O sînt în domeniul 400 pînă la 700 cm^{-1}.

Forma, amplasamentul și intensitatea benzilor înregistrate în domeniul spectral 400 pînă la 900 cm^{-1} depind de diferitele metale alcalino-pămîntoase (Ca, Sr și Ba), respectiv de felul legăturilor lor interatomice cu grupările Al — O.

În figurile 1—3 se văd schimbările structurale moleculare diferit de intense ale aluminaților alcalino-pămîntoși în timpul hidratării și carbonatării (cu ajutorul bioxidului de carbon din aer).

Evoluția legării chimice a apei și a bioxidului de carbon în moleculă poate fi urmărită aici foarte ușor și din progresiva descreștere a intensității de absorbție a vibrațiilor de valență a grupărilor Al—O.

Faze noi generează maxime în alte locuri, ceea ce indică de asemenea prezența formațiilor noi, cu structură moleculară mărită. La toți trei aluminații alcalino-pămîntoși, ca de altfel la toate trei cimenturile alcalino-pămîntoase, nu au putut fi evitate, cu toate precauțiile luate, hidratarea și carbonatarea produselor nehidratate, înainte și după măcinare și presare cu bromură de potasiu. Aceasta rezultă din benzile de vibrații ale primelor spectrograme ale figurilor 1—3 în domeniile 3 676—3 450, 1 650—1 640 și 1 470—1 430 cm^{-1}.

Figura 1 arată treptata dezvoltare a hidratării aluminatului monocalcic, care a fost cercetată asemănător și cu rezultate concordante și de Lehmann și Dutz [7]. În timp ce benzile vibrațiilor de valență ale grupărilor OH libere și asociate se amplifică din ce în ce mai intens, benzile de vibrație de valență și deformare ale grupărilor Al—O se contopesc în puține benzi late, ceea ce dovedește prezența unor reacții chimice cu formare de noi compuși sub formă de geluri.

Figura 2 înfățișează evoluția treptată a reacțiilor de hidratare ale aluminatului monostronțic după 1 oră, 1 zi și 7 zile.

Benzile vibrațiilor de valență și deformare ale grupărilor Al—O, evidențiate în spectrele aluminatului monostronțic, $SrO.Al_2O_3$, sînt, după o hidratare de 1—7 zile, mult mai asemănătoare cu benzile de vibrație corespunzătoare ale aluminatului monocalcic, $CaO.Al_2O_3$ (fig. 1), decît cu cele ale aluminatului monobaric, $BaO.Al_2O_3$ (fig. 3), ceea ce indică o asemănare structurală între produsele de hidratare ale $SrO.Al_2O_3$ și $CaO.Al_2O_3$ și o deosebire structurală între produsele de hidratare ale $SrO.Al_2O_3$ și $BaO.Al_2O_3$.

Diferențierile structurale dintre produsele de hidratare ale aluminatului monocalcic și produsele de hidratare ale aluminatului monobaric sînt, în consecință, în toate fazele de dezvoltare și mai pronunțate, ceea ce rezultă din figurile 1—3.

Viteza de carbonatare a aluminatului monostronțic, cauzată de absorbția bioxidului de carbon din aer (fig. 2), este mai mare decît viteza de carbonatare a aluminatului monobaric (fig. 3) și cu mult mai mare decît aceea a aluminatului monocalcic (fig. 1), ceea ce se poate deduce

din evoluția continuă a intensităților benzilor de vibrație ale grupărilor $-CO_3$ în spectrogramele respective.

Din figura 2 și din tabela 3 se poate vedea că banda 3 585 s-a transformat, după o oră de hidratare, în banda 3 676, iar banda 3 450, după o zi de hidratare, în banda 3 480 cm^{-1}. Intensitățile benzilor 3 676 și 3 480 cresc totodată continuu după hidratarea de 1 zi și 7 zile.

Pentru aceeași durată, hidratarea aluminatului monostronțic (fig. 2) este în totalitatea ei, mai avansată decît hidratarea aluminatului monobaric (fig. 3) și mai puțin avansată decît aceea a aluminatului monocalcic (fig. 1).

Evoluția hidratării aluminatului monobaric este arătată în figura 3. Intensitățile benzilor 3 585, 3 450 și 1 640 cm^{-1} cresc continuu o dată cu durata hidratării, concomitent cu creșterea intensităților benzilor de vibrație ale grupărilor $-CO_3$, cu numărul de undă 1 450 cm^{-1}. În același timp cu evoluția hidratării are deci loc și o corespunzătoare dezvoltare treptată a carbonatării.

Benzile inițiale de vibrație de valență și deformare ale grupărilor Al—O dispar o dată cu hidratarea progresivă. În schimb apar însă două benzi noi la 700 și 550 cm^{-1}. Aceasta dovedește prezența unei schimbări radicale de structură moleculară a aluminatului monobaric în timpul hidratării.

În ansamblu se modifică spectrogramele în infraroșu ale figurilor 1—3, prin dispariția treptată a diferitelor benzi de vibrație de valență și deformare și apariția simultană a cîtorva benzi în alte locuri ale spectrogramelor. Aceasta denotă că are loc formarea de noi compuși chimici cu structură moleculară mărită, sub formă de hidroxid de aluminiu și hidroaluminați alcalino-pămîntoși.

La aluminatul monocalcic, ca și la aluminatul monostronțic și monobaric, hidratarea provoacă deci o radicală schimbare a tuturor spectrelor de absorbție în infraroșu, benzile de vibrație ale grupărilor Al—O pierzînd treptat aproape complet contururile lor. În timp ce vitezele de hidratare ale aluminaților alcalino-pămîntoși cresc de la $BaO.Al_2O_3$ la $CaO.Al_2O_3$ în ordinea $BaO.Al_2O_3 < SrO.Al_2O_3 < CaO.Al_2O_3$, vitezele lor de carbonatare sporesc în ordinea $CaO.Al_2O_3 < BaO.Al_2O_3 < SrO.Al_2O_3$.

2. *Spectrogramele cimenturilor silicatice alcalino-pămîntoase*

Cimenturile silicatice alcalino-pămîntoase (cimenturile de calciu, stronțiu și bariu) absorb în genere razele infraroșii sub numerele de undă 1 200 cm^{-1}. Benzile vibrațiilor de valență ale grupărilor OH sînt înregistrate pe spectrogramele lor între 3 400 și 3 700 cm^{-1}, benzile vibrațiilor de deformare HOH între 1 640 și 1 650 cm^{-1} și benzile vibrațiilor de valență ale grupărilor $-CO_3$ între 1 430 și 1 470 cm^{-1}.

Foarte caracteristic pentru cimenturile alcalino-pămîntoase cercetate aci este domeniul spectral 800—1 200 cm^{-1}, cu maxime foarte pronunțate între 820 și 1 010 cm^{-1}, atribuite vibrațiilor antisimetrice de valență ale legăturilor chimice interatomice Si—O.

În domeniul spectral 700—770 cm^{-1} se situează vibrațiile de valență ale grupărilor Al—O, iar în domeniul 400—700 cm^{-1} vibrațiile de deformare ale grupărilor Si—O.

Forma, amplasamentul și intensitatea benzilor din domeniul spectral 400—1 200 cm^{-1} depind de diferitele metale alcalino-pămîntoase (Ca, Sr și Ba), respectiv de felul legăturilor chimice interatomice ale acestora cu grupările Si—O și Al—O.

Figurile 4—6 ne arată intensele schimbări structurale ale moleculelor cimenturilor alcalino-pămîntoase în timpul hidratării și carbonatării datorită bioxidului de carbon din atmosferă.

Evoluția legării chimice a apei în molecule se vede din scăderea treptată a intensității vibrațiilor de valență ale grupărilor Si—O. Faze noi formează maxime în alte locuri, iar aceasta dovedește apariția de noi compuși chimici cu structură moleculară mărită.

Figura 4 evidențiază evoluția progresivă a hidratării cimentului silicatic de calciu tip. Se vede că hidratarea de relativ scurtă durată (1 sau 7 zile) nu modifică radical structura generală a cimentului.

Intensitățile benzilor de vibrații scad numai treptat. Aceasta dovedește că hidratarea cimentului silicatic de calciu se face mai încet decît hidratarea corespunzătorului ciment aluminos de calciu pe bază de aluminat monocalcic. După 28 de zile de hidratare, structura generală a moleculelor acestui ciment este însă radical schimbată. Benzile 1 470, 1 120 și 925 cm^{-1} au dispărut și faze noi au dat naștere la banda 878 cm^{-1}.

Banda 3 655 cm^{-1} a vibrațiilor grupărilor OH libere (provenite din $Ca(OH)_2$ format prin hidratare) a dispărut, deoarece întreaga cantitate de Ca $(OH)_2$ formată s-a transformat deja în $CaCO_3$, ceea ce rezultă din creșterea intensității benzii 1 430 cm^{-1}. După cum se vede din figurile 4—6, evoluția hidratării cimenturilor silicatice alcalino-pămîntoase poate fi foarte ușor urmărită din scăderea intensității benzilor vibrațiilor de valență ale grupărilor Si—O din spectrogramele în infraroșu respective.

Evoluția hidratării și carbonatării cimentului silicatic de stronțiu după 1, 7 și 28 de zile este arătată în figura 5.

Contrar aluminaților alcalino-pămîntoși corespunzători, viteza de carbonatare a cimentului silicatic de stronțiu, datorită absorbției bioxidului de carbon din atmosferă, este ceva mai redusă decît aceea a cimentului silicatic de calciu corespunzător (fig. 4) și cu mult mai redusă decît aceea a cimentului silicatic de bariu corespunzător (fig. 6).

Aceasta provine din faptul că după 28 de zile întreaga cantitate de $Sr(OH)_2$, formată prin hidratarea cimentului, încă nu s-a transformat în $SrCO_3$, ceea ce rezultă din statornicirea benzii 3 675 cm^{-1} atribuite grupărilor OH libere în fig. 5.

Din figurile 4—6 se vede că cimentul de calciu și cimentul de bariu nu mai conțin, după 28 de zile de hidratare, grupări OH libere în molecule, deci tot $Ca(OH)_2$, respectiv $Ba(OH)_2$ s-a transformat în $CaCO_3$, respectiv în $BaCO_3$.

Comparînd evoluțiile generale ale hidratării cimenturilor silicatice alcalino-pămîntoase între ele (vezi fig. 4—6 și tabela 4), constatăm că

spectrogramele în infraroşu ale cimentului de stronţiu seamănă mult mai mult cu spectrogramele în infraroşu ale cimentului de calciu decît cu acelea ale cimentului de bariu, ceea ce dovedeşte existenţa unei analogii structurale între produsele de hidratare ale cimenturilor de stronţiu şi calciu şi unei deosebiri structurale între produsele de hidratare ale cimenturilor de stronţiu şi bariu.

În timp ce la cimentul de stronţiu, chiar după 28 de zile de hidratare, nu apar formaţii noi, ci are loc numai o descreştere treptată a intensităţilor benzilor de vibraţie ale grupărilor Si—O 970, 915 şi 840 cm^{-1}, la cimentul de calciu apare, după 28 de zile de hidratare, o formaţie nouă (compus chimic nou), reprezentată prin banda 878 cm^{-1}, iar benzile 1 120 şi 925 cm^{-1} dispar.

La cimentul de bariu, formaţiile noi, în număr de trei (benzile 860, 940 şi 970 cm^{-1}), apar deja după 1 şi 7 zile de hidratare, iar benzile 430, 638, 745, 820, 885, 1 110, 1 135 şi 1 160 cm^{-1} —pe scurt toate benzile — dispar.

În cele din urmă, chiar banda 485 se transformă, după 28 de zile de hidratare, în banda 472 cm^{-1}.

În spectrogramele fig. 6, banda 745 cm^{-1} este atribuită vibraţiilor de valenţă ale grupărilor Al—O, provenite din constituentul aluminat-ferit tetrabaric, $4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, care se transformă prin hidratare în hidroaluminat tribaric, $3BaO.Al_2O_3.6H_2O$, în felul următor: $4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + 7H_2O = 3BaO.Al_2O_3.6H_2O + BaO.Fe_2O_3.H_2O$.

Intensitatea benzii 745 cm^{-1} scade după 1 zi de hidratare, iar banda dispare după 7 zile de hidratare. Cauza este solubilitatea în apă excesiv de mare a acestui aluminat. Excesul de apă îndepărtează deci foarte curînd acest constituent solubil din masa cimentului în timpul hidratării. Spectrogramele în infraroşu din fig. 6 dezvăluie astfel rolul negativ jucat de conţinutul de oxid de aluminiu, respectiv de constituenţii aluminoşi ($4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ şi $3BaO.Al_2O_3$) în cimenturile silicatice de bariu.

Comparînd spectrogramele în infraroşu ale aluminaţilor alcalino-pămîntoşi cu spectrogramele cimenturilor alcalino-pămîntoase (vezi fig. 1—6 şi tabelele 3—4), se constată următoarele:

Vitezele de hidratare ale aluminaţilor monoalcalino-pămîntoşi şi deci ale cimenturilor aluminoase alcalino-pămîntoase (care au aceşti aluminaţi ca constituenţi principali) sînt mult mai mari decît vitezele de hidratare ale cimenturilor silicatice alcalino-pămîntoase corespunzătoare. Aceasta rezultă din spectrogramele respective după 7 zile de hidratare: structurile moleculare ale aluminaţilor monoalcalino-pămîntoşi sînt, după acest interval de timp, cu mult mai schimbate decît structurile moleculare ale cimenturilor silicatice alcalino-pămîntoase. Pe de altă parte, vitezele de carbonatare, datorită absorbţiei bioxidului de carbon din aer, sînt mai mari la cimenturile silicatice de calciu, stronţiu şi bariu decît la aluminaţii monoalcalino-pămîntoşi corespunzători şi deci mai mari decît la cimenturile aluminoase alcalino-pămîntoase corespunzătoare. Aceasta rezultă din comparaţia intensităţilor benzilor 1 430, 1 450 şi 1 470 cm^{-1} ale spectrogramelor respective după 7 şi 28 de zile de hidratare.

În timp ce deci *vitezele de hidratare* ale aluminaților monoalcalino-pământoși și ale cimenturilor silicatice de calciu, stronțiu și bariu cresc în felul următor : ciment de Ca < ciment de Sr < ciment de Ba < $BaO.Al_2O_3$ < $SrO.Al_2O_3$ < $CaO.Al_2O_3$, *vitezele lor de carbonatare* cresc în ordinea următoare : $CaO.Al_2O_3$ < $BaO.Al_2O_3$ < $SrO.Al_2O_3$ < ciment de Sr < ciment de Ca < ciment de Ba.

V. CONCLUZII GENERALE

Rezultatele prezentului studiu arată că spectroscopia în infraroșu poate fi un foarte important mijloc de lucru modern pentru cercetările comparative ale chimiei cimenturilor, capabil să cuprindă și să urmărească continuu și sistematic diferite faze de hidratare, evoluții de carbonatare și alte desfășurări de reacții chimice, care cu alte metode de cercetare nu pot fi realizate de loc sau numai în condiții cu totul nesatisfăcătoare.

Cimenturile aluminoase de calciu, stronțiu și bariu se hidratează (leagă chimic apa în moleculă) mult mai rapid decît cimenturile silicatice de calciu, stronțiu și bariu. În schimb, cimenturile silicatice alcalino-pământoase se carbonatează (absorb bioxidul de carbon din atmosferă) mult mai ușor decît cimenturile aluminoase alcalino-pământoase, din cauza vitezei de carbonatare mărite a constituenților lor principali.

Atît spectrogramele în infraroșu ale aluminaților monoalcalino-pământoși, cît și spectrogramele cimenturilor silicatice alcalino-pământoase arată că principala cauză a întăririi cimenturilor este formarea de noi compuși chimici sub formă de geluri cu structură moleculară mărită și că aceste formații noi se datoresc exclusiv hidratării și carbonatării.

Primită la redacție la 9 aprilie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. Al. Braniski, St. și cerc. metal., *2*, 219 — 240 (1961) ; Zement-Kalk-Gips, *1*, 17 — 26 (1961) ; Revue des Matériaux, 142 — 153 (1962).
2. H. E. Schwiete, H. Müller-Hesse, J. E. Planz, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen nr. 998, Westdeutscher Verlag Köln und Opladen, 1961, 89, 96 și 144.
3. O. Glesmer, G. Rieck, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, *297*, 175 (1958).
4. R. Turriziani, A. Rio., *Chemistry of Cement*. Proceedings of the Fourth International Symposium, vol. II, Washington, 1960, p. 1068 — 1069.
5. C. M. Hunt, *Chemistry of Cement*. Proceedings of the Fourth International Symposium, vol. I, Washington, 1960, p. 297 — 305.
6. G. L. Kalousek, R. Roy, Journal of the American Ceramic Society, *40*, 236 — 239 (1957).
7. H. Lehmann, H. Dutz, *Chemistry of Cement*. Proceedings of the Fourth International Symposium, vol. I, Washington, 1960, p. 513 — 518 ; Tonindustrie - Zeitung, 83, 219 — 238 (1959).

DETERMINAREA TIMPULUI DE SFĂRÎMARE ȘI DE FLOTARE A MINEREULUI AURIFER DE LA ROȘIA MONTANĂ, A REPARTIȚIEI AURULUI ÎN MASA DE TULBUREALĂ ȘI A PIERDERILOR DE AUR ÎN STERIL FINAL CU AJUTORUL AURULUI RADIOACTIV 198

DE

N. PASCU, acad. R. RIPAN și F. BUȚURCĂ

Institutul de chimie, Academia R. P. R., Cluj

Utilizarea trasorilor radioactivi în tehnica preparării minereurilor pentru determinarea unor parametri utili [1 —4] de funcţionare a instalaţiilor industriale, contribuie la mărirea producţiei de concentrate şi la micşorarea pierderilor de metale în steril.

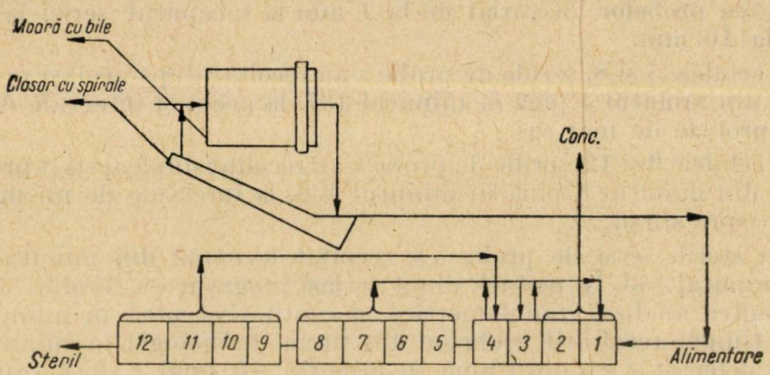


Fig. 1. — Schema fluxului tehnologic.

La Uzina „Gura Roşie" de preparare a minereului aurifer, s-a determinat cu ajutorul aurului radioactiv 198 timpul de sfărîmare a minereului în moară şi timpul de flotare din viteza de circulaţie a tulburelii de mine-

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 1, p. 155—165, Bucureşti, 1965

reu în instalaţii. Totodată s-a determinat repartiţia aurului în diferite clase granulometrice la revărsarea clasorului şi în steril. În steril s-au determinat pierderile de aur radiometric.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a marcat fluxul tehnologic al uzinei de preparare prin introducerea în pîlnia de alimentare a morii a 3 g de pulbere de aur radioactiv, de activitate 0,3 curie.

Timpul în care s-a introdus aurul radioactiv în fluxul tehnologic s-a considerat a fi timpul zero.

S-au recoltat serii de probe din fluxul tehnologic, după un program stabilit la intervale de timp, din următoarele puncte : ieşirea din moară, revărsarea clasorului, refuzul clasorului, celulele 1,2,3,4,5,8,9 şi 12 şi din steril. Din revărsare clasor şi din steril s-au recoltat probe medii pentru analiza granulometrică şi a pierderilor de aur în steril.

La ieşirea din moară şi la revărsarea clasorului s-au recoltat probe după acelaşi program, şi anume : din minutul 1—6, din 30 în 30 s, din minutul 6—10, din minut în minut, din minutul 10—40, din 5 în 5 min ; din minutul 40—60, din 10 în 10 min. Din minutul 1—30, s-a recoltat din revărsarea clasorului o probă medie pentru analiza granulometrică.

La refuzul clasorului probele s-au recoltat din minutul 2—120, din 30 în 30 s primele 18 probe, apoi din minut în minut, trecînd la intervale de 5 min şi final la intervale mai mari de timp.

De la celulele 1,2,3 şi 4, seriile de probe s-au recoltat după acelaşi program, începînd din minutul 1 pînă în minutul 130. Intervalele de timp la recoltarea probelor au variat de la 1 min la începutul seriei la 5 min şi final la 10 min.

La celulele 5 şi 8, seriile de probe s-au recoltat după acelaşi program, începînd din minutul 4 pînă la minutul 137, la aceleaşi intervale de timp ca şi la probele de mai sus.

La celulele 9 şi 12, seriile de probe s-au recoltat după acelaşi program, începînd din minutul 8 pînă în minutul 130, la intervale de un minut şi mai mari spre sfîrşit.

Din steril, seria de probe s-a recoltat începînd din minutul 11 şi pînă în minutul 130. În paralel, după acelaşi program s-a recoltat o probă medie pentru analiza granulometrică şi cantitativă pînă în minutul 40.

În timpul recoltării probelor din fluxul tehnologic în minutul 40, uzina s-a defectat şi s-a oprit pînă în minutul 67, cînd a fost repusă în funcţiune.

Măsurarea probelor de serie s-a efectuat cu un numărător nuclear Tesla, prevăzut cu un contor Geiger-Müller tip VA-Z-112. Determinările granulometrice şi cantitative s-au efectuat pe probe medii cu un numărător nuclear B_2, prevăzut cu tub Geiger-Müller pentru radiaţii β, tip M.ST-17.

Geometria la toate probele a fost aceeaşi.

Rezultatele sînt date sub formă de grafic, reprezentînd activitatea probelor de tulbureală şi de minereu marcat în pulsuri pe minut în funcţie de timpul în care au fost recoltate.

INTERPRETAREA REZULTATELOR

Toate graficele redau viteza de circulaţie a tulburelii de minereu prin maxime şi minime, datorită fluxului tehnologic continuu, procesului de recirculare clasor-moară şi a recirculaţiei spumei pe linia de flotare.

Din figura 2 reiese că tulbureala de minereu marcată cu aur radioactiv a început să iasă din moară în minutul 1, activitatea a crescut repede, prezentînd un maxim în minutul 3, apoi a scăzut, prezentînd un minim în minutul 4^{30}. În acest interval de timp, o mare parte din tulbureală a părăsit moara, intrînd rapid în clasor, unde clasa de fineţe înaintată se revarsă continuu (revărsarea clasorului), iar partea grosieră (refuzul) se recirculă prin clasor în moară. Maximul din minutul 5^{30} şi 8 indică trecerea prin clasor şi moară a părţii de tulbureală care a fost recirculată. Făcîndu-se diferenţa dintre maximele din graficul redat în figura 2, se obţine :

$$(5 \times 60 + 30) - 3 \times 60 = 150 \text{ s},$$
$$8 \times 60 - (5 \times 6 + 30) = 150 \text{ s}.$$

Acest timp de 150 s reprezintă viteza de trecere a tulburelii prin clasor şi moară.

Viteza de trecere a tulburelii prin moară este de 60 s, în timp ce viteza de trecere prin clasor este de 90 s.

La refuzul clasorului, frontul radioactiv al tulburelii a fost prins în minutul 2, cînd s-a recoltat prima probă sub forma unei activităţi mici. Materialul marcat intră în clasor şi activitatea creşte treptat, prezentînd maxime în creştere în minutele 4,6,8,14 şi 20.

Din figura 3 s-a calculat viteza de trecere a materialului prin moară de 1 minut, iar prin clasor de 1^{30}.

Rezultă că viteza de trecere prin moară este mai mare decît viteza de trecere prin clasor.

Mărirea vitezei de circulaţie a materialului prin clasor ar mări capacitatea de măcinare a morii prin mărirea cantităţii de minereu în alimentarea morii.

În revărsarea clasorului, activitatea apare, ca şi la ieşirea din moară, din primul minut şi creşte rapid, prezentînd maxime în minutele $3,4^{30},5^{30}$ şi 8. În continuare, activitatea scade treptat pînă în minutul 40, ca şi la ieşirea din moară, după care scade asimptotic, marcînd trecerea cozii de minereu marcat. Acest grafic redă eficienţa măcinării minereului în circuitul moară-clasor. Timpul de măcinare este dictat de viteza de circulaţie a minereului în circuitul moară-clasor. Din graficul figurii 4 (revărsarea clasorului) rezultă că timpul mediu de măcinare este de 10—15 min.

Celulele 1,2,3 şi 4 sînt celule de reflotare. În celula 1 se face alimentarea cu tulbureală de la revărsarea clasorului şi cu spumă de la celulele 3 şi 4 pentru reflotare.

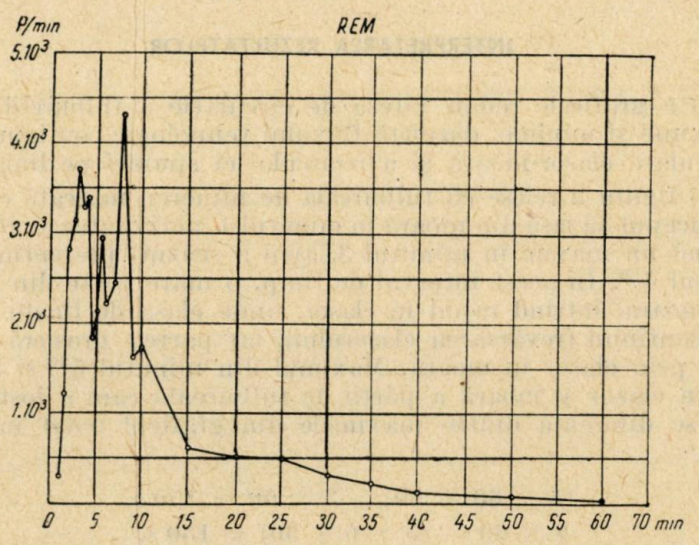


Fig. 2. — Ieşirea din moară.

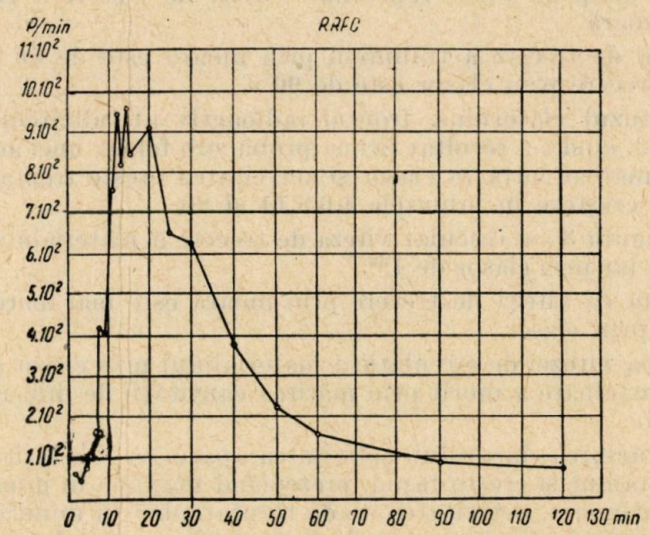


Fig. 3. — Refuzul clasorului.

În celulele 1,2,3 şi 4, tulbureala de minereu marcată intră în primele minute. Maximele şi minimele celulelor de reflotare 1—4, prezentate în graficele 5—8, se datoresc suprapunerilor activităţilor tulburelii de minereu

din alimentare şi recirculaţia spumei. Ele redau viteza de circulaţie şi de recirculaţie în timp a materialului marcat.

În celulele 5 şi 8, frontul radioactiv al tulburelii de minereu a fost prins în minutul 4, cînd s-a recoltat prima probă.

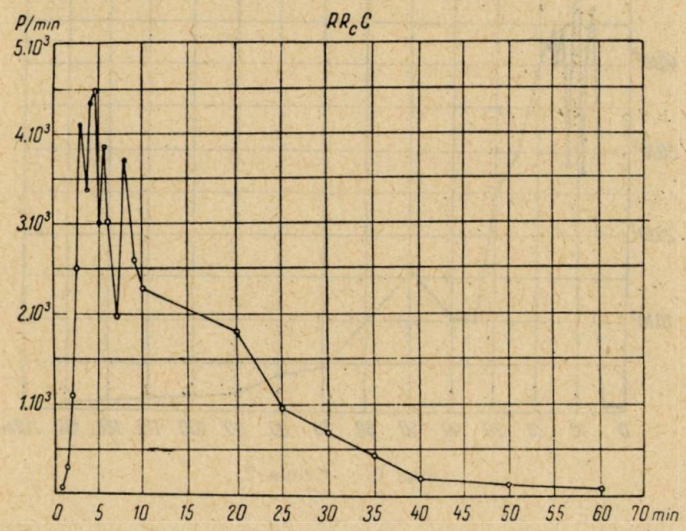


Fig. 4. — Revărsarea clasorului.

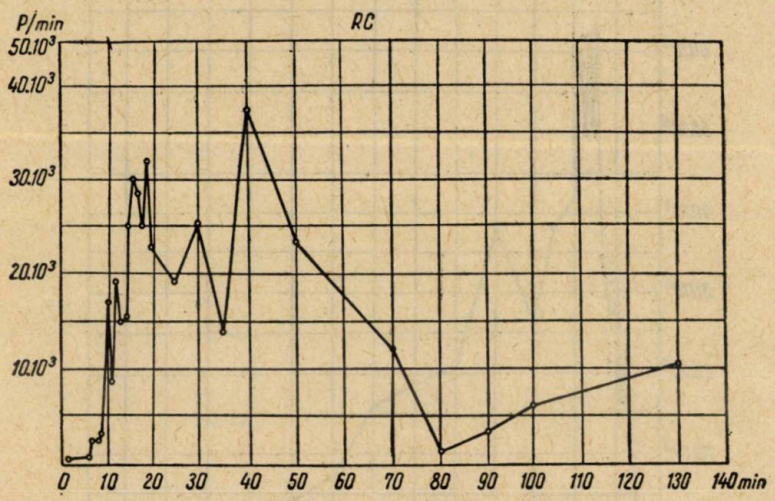


Fig. 5. — Celula 1.

În celula 5, activitatea tulburelii creşte, prezentînd un maxim în minutul 20 şi unul în minutul 40.

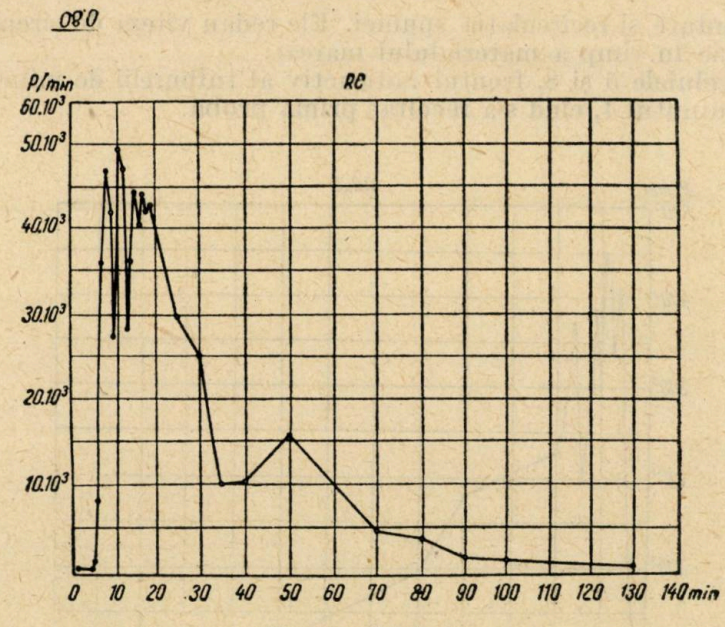


Fig. 6. — Celula 2.

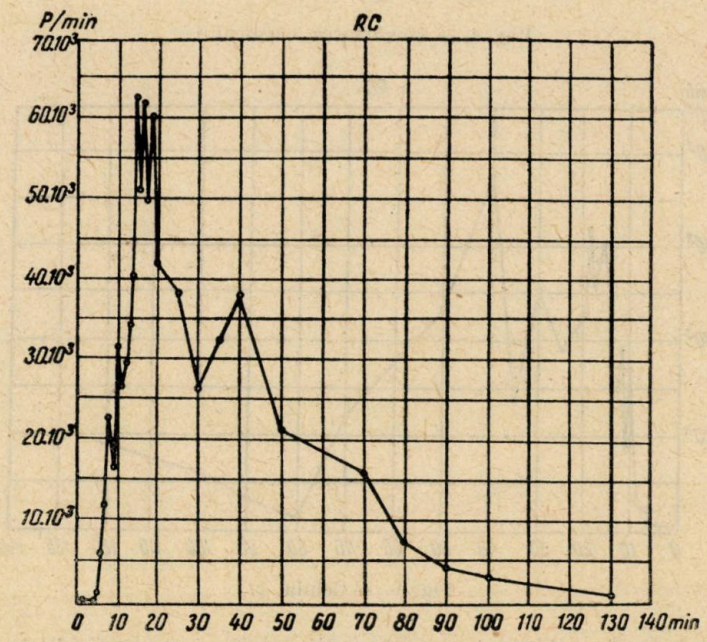


Fig. 7. — Celula 3.

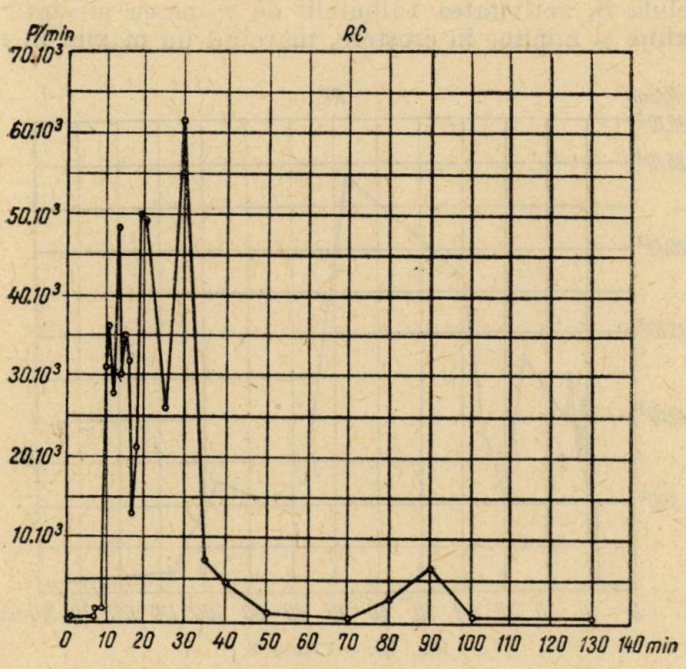


Fig. 8. — Celula 4.

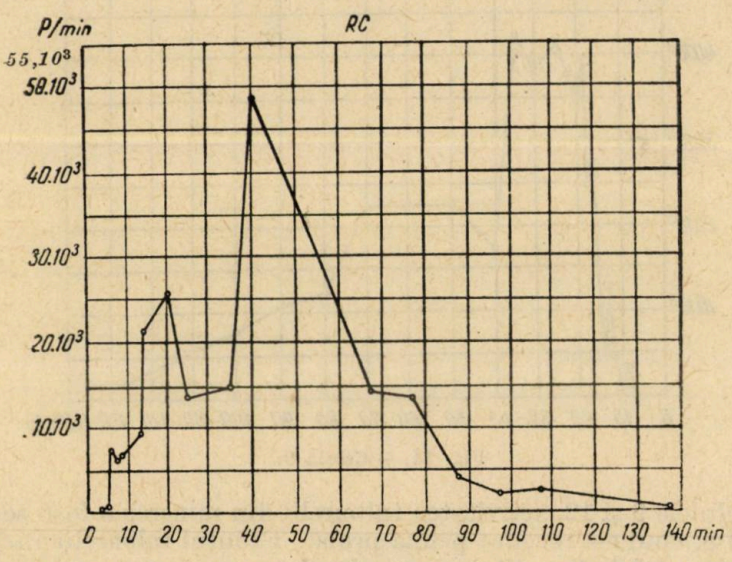


Fig. 9. — Celula 5.

În celula 8, activitatea tulburelii de minereu prezintă la început cîteva maxime şi minime în creştere, marcînd un maxim în minutul 67.

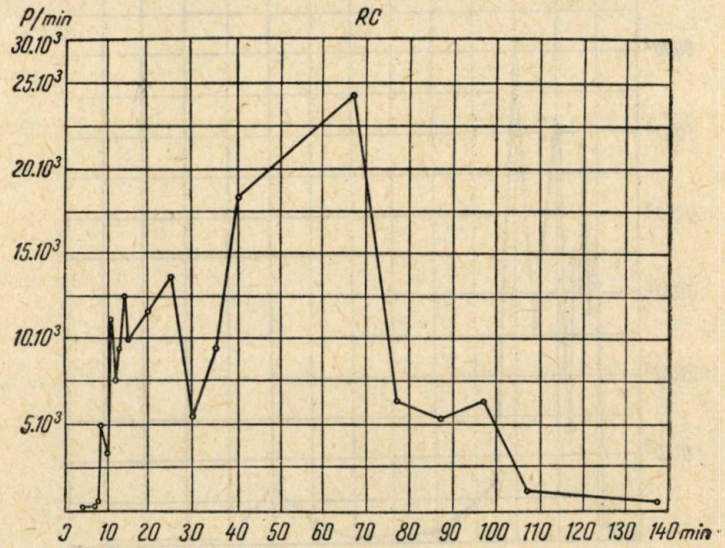


Fig. 10. — Celula 8.

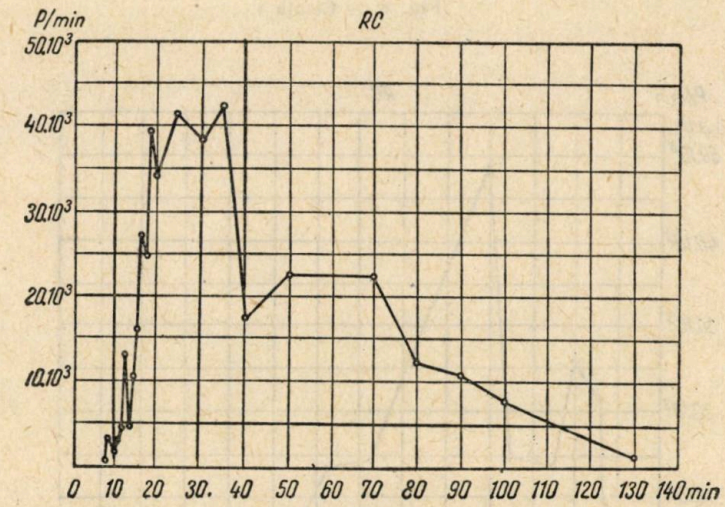


Fig. 11. — Celula 9.

În celulele 9 şi 12, activitatea tulburelii din minereu a fost semnalată în minutul 8, cînd s-a recoltat prima probă. Frontul tulburelii radioactive a trecut prin celulele 9 — 12 mai repede, însă nu a fost prins decît în minutul 8.

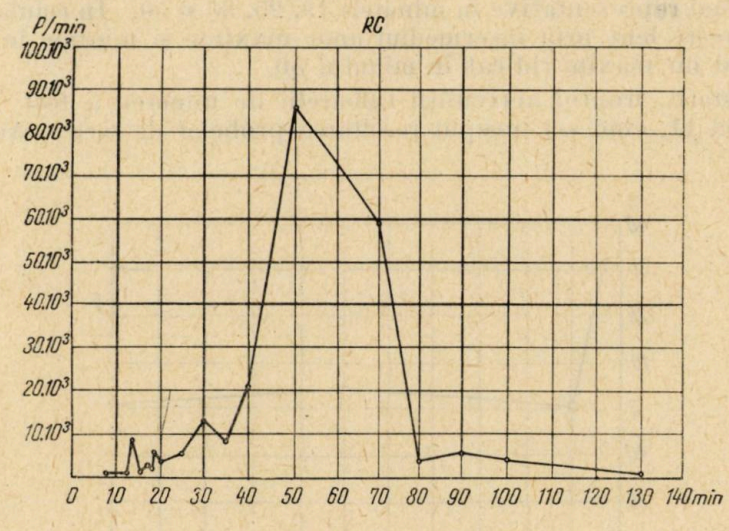


Fig. 12. — Celula 12.

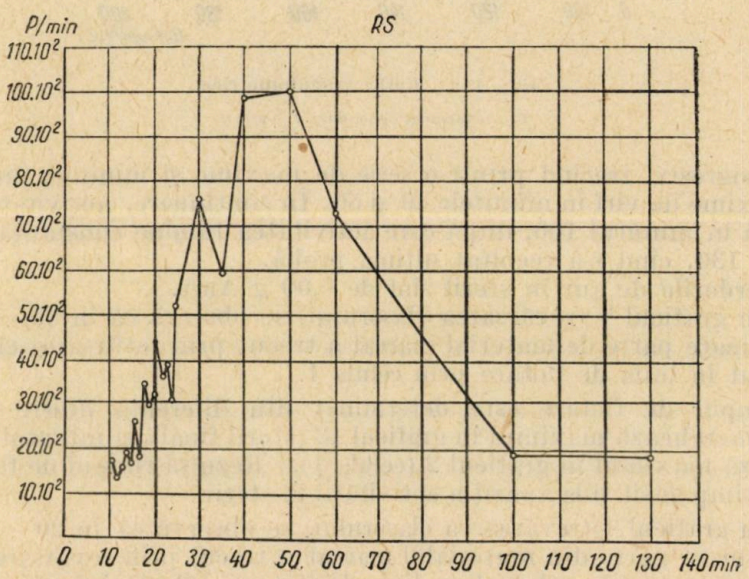


Fig. 13. — Sterilul.

În celula 9, activitatea creşte progresiv, prezentînd următoarele maxime mai reprezentative în minutele 19, 25, 35 şi 50. În celula 12, activitatea creşte lent prin intermediul unor maxime şi minime în creştere, prezentînd un maxim ridicat în minutul 50.

În steril, frontul activităţii tulburelii de minereu a fost semnalat în minutul 11, cînd s-a început recoltarea probelor de serie. Activitatea

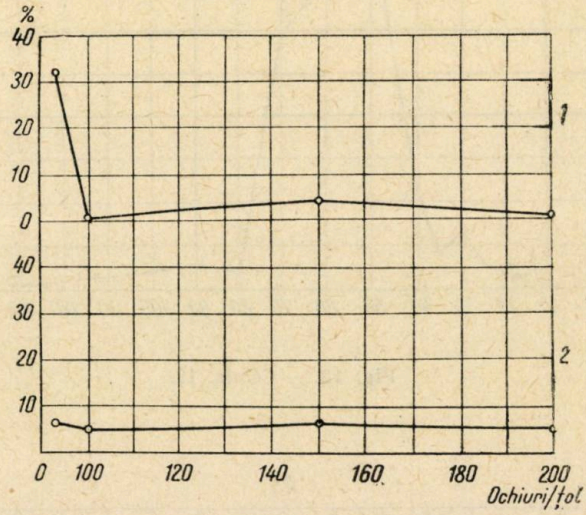


Fig. 14. — Curbe granulometrice :
1 — revărsarea clasorului ; *2* — steril.

creşte progresiv, trecînd printr-o serie de maxime şi minime, prezentînd două maxime de vîrf în minutele 40 şi 50. În continuare, activitatea scade lent pînă în minutul 100, după care activitatea rămîne constantă pînă în minutul 130, cînd s-a recoltat ultima probă.

Pierderile de aur în steril sînt de 0,09 g Au/t.

Din graficul 4 (revărsarea clasorului) se observă că în 20 — 25 min cea mai mare parte de material marcat a trecut prin revărsarea clasorului şi a intrat în linia de flotare prin celula 1.

Timpul de flotare este determinat din diferenţa dintre minutul 50, care marchează maximul în graficul 13 (steril final), şi minutul 40, care marchează maximul în graficul 2 (celula 1). Rezultă timpul de flotare de 10 min, timp găsit şi la apariţia activităţii în steril.

Din graficul 4 (revărsarea clasorului) se observă că în 20 — 25 min cea mai mare parte din materialul marcat a trecut prin revărsarea clasorului şi a intrat prin celula 1 pe linia de flotare. Timpul de flotare fiind de 10 min, urmează ca tot aurul din tulbureala marcată să floteze în 35 min. Graficele celulelor 2, 3 şi 4 confirmă timpul total de flotaţie de aproximativ 35 min. Celula 1 de reflotare, care reflotează produsul de la celulele 3

şi 4, prezintă un maxim în minutul 40, urmat de o scădere a activităţii, şi nu confirmă timpul total de flotaţie calculat decît cu oarecare aproximaţie lărgită.

Graficele celulelor 5, 7, 9 şi 12 nu confirmă timpul total de flotaţie de 35 min, care este cu mult mai mare.

Interpretarea rezultatelor prezentate în graficele din figurile 2 — 13 se poate efectua pînă în minutul 40, cînd uzina de preparare s-a defectat. Din această cauză, graficele din minutul 40 redau circulaţia materialului în condiţiile repunerii în funcţie a uzinei şi nu prezintă interes pentru condiţiile normale de funcţionare a instalaţiilor.

ANALIZA GRANULOMETRICĂ

Analiza granulometrică s-a efectuat pe probe medii recoltate de la revărsarea clasorului şi din steril.

Aurul metalic sub formă de pulbere fină se fixează şi contaminează granule de minereu de diferite mărimi, însă majoritatea se fixează şi se concentrează în clasele granulometrice cu fineţe înaintată.

Curbele granulometrice prezentate în graficul din figura 14 redau conţinutul în aur al granulelor de minereu din refuzul sitelor utilizate. Calculul în procente a conţinutului în aur al refuzurilor sitelor s-a efectuat cu activitatea fracţiunilor separate, raportate la proba medie.

CONCLUZII

Utilizarea aurului radioactiv 198 în prepararea minereului aurifer a condus la următoarele rezultate :

1. Timpul de măcinare a minereului aurifer este de 10 — 15 min.
2. Viteza de trecere a materialului prin moară este de 1 min, iar prin clasor de 1^{30}. Ca urmare se recomandă mărirea vitezei de circulaţie a materialului prin clasor pentru a intensifica procesul de preparare şi a mări indicii economici.
3. Timpul de flotare este de 10 min.
4. Pierderile de aur în steril sînt de 0,09 g Au/t.
5. Aurul se repartizează în stare de fineţe înaintată în diferite clase granulometrice şi se concentrează în clasa granulometrică cu fineţea cea mai înaintată

Primită la redacţie la 7 decembrie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, G. Marcu, N. Pascu, V. Chira, Stud. Univ. Babeş-Bolyai (Cluj), *1*, 61 (1962)
2. R. Ripan, N. Pascu, I. Todoruţ, Rev. Min., *14*, 381 (1963).
3. R. Ripan, N. Pascu, I. Todoruţ, Rev. Min., *14*, 546 (1963).
4. R. Ripan, N. Pascu, F. Buţurcă St. Galat, Rev. Min. (sub tipar 1964).

NOTE

DETERMINAREA DENSITĂȚII METALELOR TOPITE PRIN METODA PICĂTURII

DE

D. V. HANTADZE

Institutul de metalurgie, U.R.S.S., Tbilisi

Densitatea metalelor topite se determină adesea prin metoda picăturii. În acest caz, volumul picăturii se calculează pe baza imaginii ei fotografice sau prin folosirea stratelor orizontale. În primul caz, mărimile măsurate reprezintă aria jumătății picăturii și distanța dintre centrul ei de greutate și axa de rotație. În al doilea caz, volumul picăturii se determină prin însumarea volumelor, care se obțin prin secționarea picăturii cu planuri paralele cu baza ei.

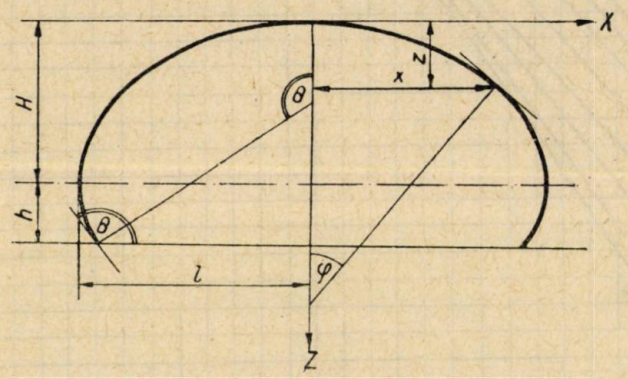


Fig. 1. — Profilul picăturii.

În lucrarea [1] sînt date mărimile $\frac{X}{z}$, $\frac{x}{b}$, $\frac{z}{b}$ și $\frac{V}{b^2}$ pentru diferite valori β și φ (figura 1), unde β este parametrul care caracterizează forma picăturii, b, raza de curbură la vîrful picăturii cînd ($z=0$), φ unghiul între raza de curbură în punctul cu coordonatele x,z și axa Z, V volumul

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 1, p. 167—172, București, 1965

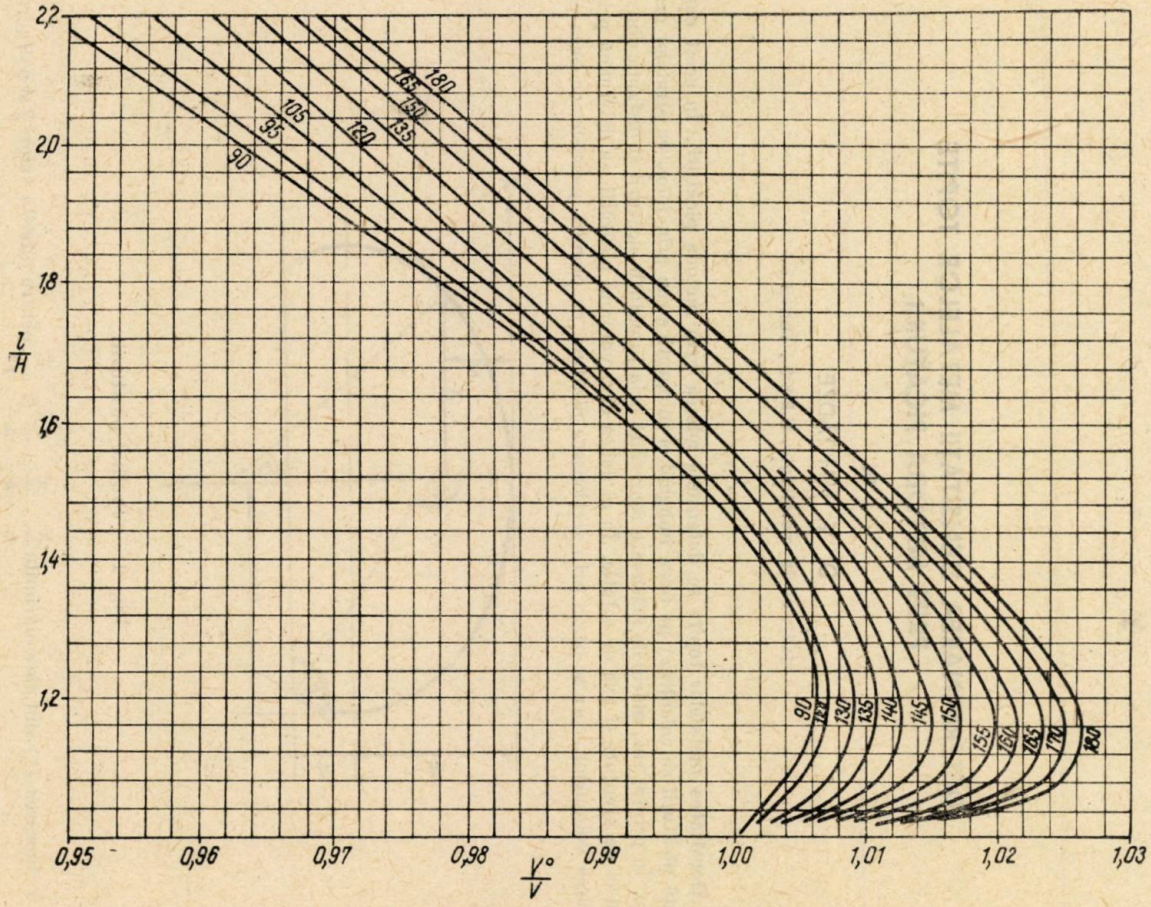


Fig. 2. — Grafic pentru calculul volumului picăturii.

picăturii secționat de planul care trece în punctul cu aplicata z paralelă cu baza. După determinarea lui β pe baza valorii l/H și după măsurarea unghiului φ la baza picăturii (cînd devine egal cu unghiul de umectare θ), se poate afla raza de curbură în vîrful picăturii și calcula volumul ei.

Unghiul marginal de umectare θ se determină prin măsurarea unghiului între suport și tangenta la conturul picăturii în punctul de atingere a acesteia cu suportul. O determinare precisă a lui θ comportă anumite dificultăți chiar pentru picături foarte mici, care se consideră sferice, măsurarea lui se face cu o precizie ce nu depășește $1-2°$. În cazul folosirii datelor din lucrarea [1] lipsa de precizie la măsurarea unghiului marginal de umectare poate să denatureze simțitor mărimea volumului picăturii. De exemplu eroarea admisă la măsurarea unghiului $\varphi = \theta$ în limitele $\pm 5°$ denaturează mărimea volumului cu peste $\pm 2\%$.

În același timp, tabelele prezentate în lucrarea citată au fost întocmite cu variații în limite largi ale mărimilor β și φ și, în consecință, dacă valorile lor experimentale nu coincid cu cele din tabelă, determinarea volumelor necesită calcule suplimentare și complicate de interpolare.

Din această cauză, adesea este nevoie să se renunțe la folosirea acestor tabele și să se facă calculul volumelor după secțiuni orizontale [2] sau prin folosirea teoremei lui Gulden [3].

În primul caz, aproximația crește o dată cu mărirea numărului stratelor însumate și astfel calculul devine foarte laborios. În al doilea caz, dificultatea constă în determinarea ariei și a centrului de greutate al jumătății secțiunii diametrale a picăturii; determinarea lor poate să dea naștere la erori considerabile.

S-a făcut încercarea să se simplifice calculul volumului picăturii astfel ca rezultatul să depindă într-o măsură mai mică de precizia de măsurare a parametrului θ, prin calculul abaterilor volumului căutat de la volumul elipsoidului de revoluție.

Dacă vom calcula volumul elipsoidului de revoluție V^0 cu semiaxa mare l, semiaxa mică H și înălțimea secțiunii h,

$$V^0 = \pi l^2 \left(H + h - \frac{H^3 + h^3}{3H^2} \right),$$

și vom exprima $\frac{V_0}{V}$ (V — volumul real al picăturii) ca funcție de l/H pentru diferite valori ale unghiului φ (în cazul $\varphi = \theta$), calculul se va simplifica simțitor avînd în același timp o precizie mare.

Graficele funcțiilor $\frac{V^0}{V} = f\left(\frac{l}{H}\right)$ propuse de noi pentru diferite valori ale unghiului θ sînt arătate în figura 2. Aceste grafice au fost întocmite pe baza valorilor lui β și φ din tabelele lucrării [1] și a valorii arbitrară a lui l, aflîndu-se mărimile $\frac{x}{z}$, $\frac{X}{b}$, $\frac{z}{b}$, $\frac{V}{b^3}$, după care, pe baza lor, au fost determinate H, $\frac{l}{H}$, b, $h = z - H$ și volumul real V pe care l-ar avea picătura reală cu dimensiunile l, H, h.

$\frac{V^0}{V}$ a fost calculat pentru diferite valori φ (pentru cazul cînd $\varphi = \theta$ de la 90 pînă la 180°) și l/H în intervalul de la 1 pînă la 2,2, ceea ce este absolut suficient pentru mărimile picăturii care se folosesc de obicei în experiențe.

La un asemenea calcul al volumului picăturii se determină experimental l, H, h și unghiul marginal de umectare θ și se calculează volumul V^0. Pe baza valorilor l/H și θ, pe graficul din figura 2 se determină raportul V_0/V, după care se află volumul real V.

Graficul (fig. 2) arată că la determinarea lui θ o eroare egală cu $\pm$ 5° nu denaturează volumul mai mult de $\pm 0{,}2\%$, deoarece ea se atenuează automat prin mărimea $H + h$, care se măsoară ușor și precis. Afară de aceasta, la calculul volumului picăturii prin metoda propusă, erorile la determinarea lui l/H nu exercită influență asupra mărimii volumului, în timp ce precizia de calcul a volumului pe baza tabelelor din [1] depinde în mare măsură de precizia valorii l/H.

Așadar, pentru determinarea densității materialului topit prin metoda picăturii trebuie măsurate dimensiunile reale ale profilului picăturii la temperatura de experiență pe baza imaginii fotografice a picăturii. De obicei, coeficientul de mărire și gradul de denaturare a fotografiei se calculează cu ajutorul unor operații complicate și laborioase [2], [4]. Astfel, de exemplu adesea dimensiunile reale ale profilului picăturii lichide se calculează după coeficientul de mărire, care se determină prin comparația dimensiunilor reale (măsurate cu ajutorul micrometrului) și a dimensiunilor mărite ale picăturii solidificate, fotografiate la temperatura camerei.

De asemenea, metodele existente de măsurare a dimensiunilor reale ale picăturii topite nu asigură o reproductibilitate sigură a rezultatelor și nici controlul lor.

În scopul înlăturării acestor neajunsuri a fost elaborată și confecționată o instalație echipată cu un sistem optic original, care permite să se determine cu multă precizie dimensiunile picăturii topite din materialul analizat.

Instalația se compune dintr-un cuptor cu vid de temperatură înaltă și un sistem optic.

Secțiunea cuptorului este arătată în figura 3. Corpul cuptorului reprezintă un tub (*1*) (cu diametrul 125 mm și lungimea 400 mm), cu o serpentină (*2*) răcită cu apă și cu o derivație (*3*) pentru măsurarea vidului. Cuptorul se închide la capete cu flanșe răcite cu apă (*4*), în una din flanșe există un vizor (*5*) cu geam de cuarț.

În timpul încălzirii, vizorul este protejat de paravanul (*6*) care poate fi rotit cu ajutorul manetei (*7*). Elementul tubular de încălzire (*8*) (cu diametrul 35 mm și lungimea 225 mm) este confecționat din tablă de molibden de 0,1 mm. Ecranele longitudinale (*9*) și cele frontale (*10*) sînt confecționate din tablă de molibden de 0,2 mm.

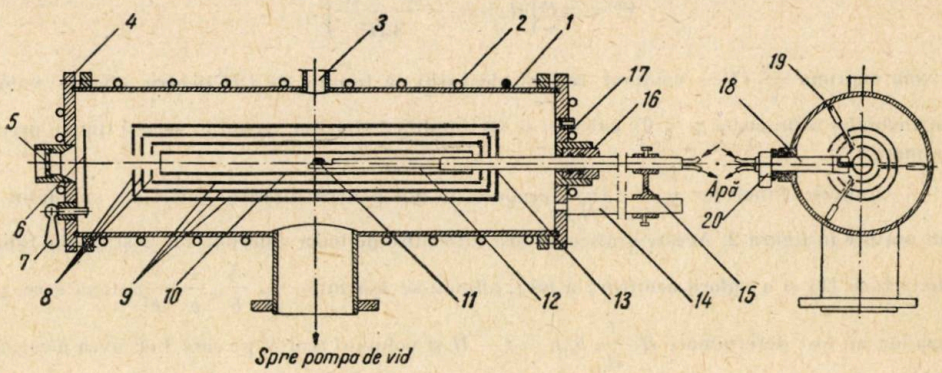


Fig. 3. — Secțiunea cuptorului.

Suportul cu metal studiat (*11*) se așază pe o tijă de molibden (*12*) (cu diametrul 10 mm și lungimea 180 mm). Tija de molibden se înșurubează în tija (*13*), răcită cu apă, din oțel inoxidabil, care poate fi deplasată de-a lungul axei cuptorului, cu ajutorul ghidajelor (*14*) și poate fi blocată cu un fixator (*15*). Garniturile de etanșare (*16*) mențin vidul.

Pentru măsurarea temperaturii cu ajutorul unui termocuplu există un racord (*17*).

Energia electrică este adusă la electrozi (*18*) printr-un conductor (*19*). Buloanele (*20*) servesc pentru centrarea ecranelor (*9*).

Schema de principiu a instalației este arătată în figura 4.

Vidul în cuptorul (*1*) se creează cu ajutorul pompei de vid (*8*) și pompei de difuzie (*9*). Între volumul de lucru și pompa de difuzie este montat un recipient pentru azot (*13*). Aspirația aerului se face prin robinetele de vid (*10*) și prin registrele (*11*) deasupra pompei de difuzie.

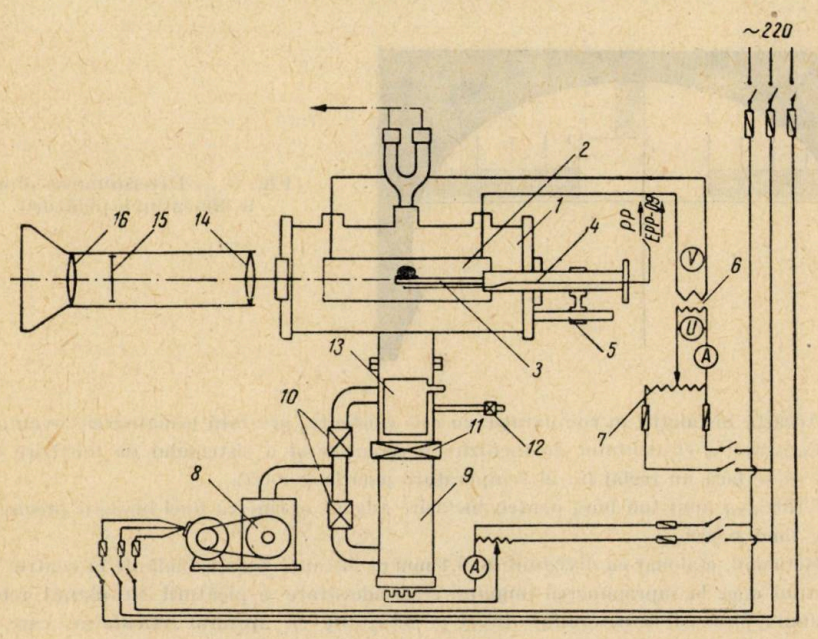


Fig. 4. — Schema de principiu a instalației.

Ventilul (*12*) servește pentru introducerea gazelor în sistem. Vidul de măsoară cu o lampă cu termocuplu și lămpi monometrice cu ajutorul vacuumetrului VIT-1. Sistemul de vid asigură o depresiune de ordinul 10^{-5} : 5.10^{-6} mm col. Hg.

Încălzitorul (*2*) este alimentat de la o rețea de curent alternativ de 200 V prin-un autotransformator (*7*) cu putere de 6 kV și un transformator coborîtor (*6*) cu putere de 10 kV. Temperatura se determină cu un termocuplu wolfram-wolfram uraniu (*4*) fiind înregistrată cu un aparat EPP — 09.

Picătura împreună cu suportul se așază pe tija de molibden (*3*) și se fixează în poziția necesară cu ajutorul fixatorului (*5*), observarea și fotografierea se face cu ajutorul sistemului optic compus din două obiective (*14* și *16*) (cu distanțele focale respectiv $F = 210$ mm și $F = 85$ mm) și un reticul cu scară (*15*).

Imaginea reală răsturnată a obiectului, obținută la obiectivul cu focalizare lungă (*14*), se suprapune peste planul scării reticulului, amplasat la o distanță focală dublă de centrul optic al obiectivului.

Imaginea obiectului suprapusă peste reticul se proiectează de către obiectivul de focalizare scurtă (*16*) pe planul filmului fotografic. Imaginea se obține mărită de 4 ori.

Reticulul are o scară cu diviziune de 0,1 mm și are linii verticale și orizontale.

Pentru obținerea imaginii obiectului în mărime naturală în planul scării reticulului, întregul sistem optic asamblat se reglează suplimentar pînă la perfecta coincidere a gradației reticulului cu un reticul analog, considerat drept obiect.

Fixarea suportului cu picătură de metal paralel cu linia longitudinală a reticulului garantează poziția ei orizontală, ceea ce este foarte important pentru obținerea unor date precise privind mărimea tensiunii superficiale.

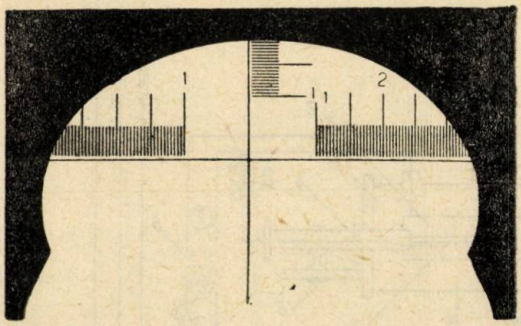


Fig. 5. — Determinarea directă a dimensiunii picăturii.

Această instalație, în comparație cu cele existente, prezintă următoarele avantaje:

Construcția elementului de încălzire a ecranelor și a sistemului de încălzire electrică permite să se facă un reglaj fin al temperaturii pînă la 2 000°C.

Utilizarea unui tub lung pentru încălzire asigură obținerea unei imagini precise a picăturii pe fond negru.

Reticulul, etalonat cu diviziuni de 0,1 mm pe distanță focală dublă de la centrul optic al obiectivului duce la suprapunerea imaginii reale adevărate a picăturii cu planul reticulului. Dimensiunile picăturii se determină direct pe fotografie cu ajutorul reticulului, care la fotografiere se distorsionează în aceeași măsură ca și picătura (figura 5).

Construcția tijei, a barei și a fixatorului dă posibilitate să se încarce rapid materialul încercat în cuptor și să se așeze suportul în poziție orizontală după linia reticulului, ceea ce este foarte important, deoarece geometria picăturii depinde în mare măsură de precizia de așezare a suportului.

Precizia metodei a fost controlată prin numeroase determinări experimentale ale densității mercurului, argintului, germaniului, nichelului și altor elemente.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Bashforth, J. Adams, An attempt To Test The theories of capillary action by comparing the theoretical and measured form of fluid drop, Londra, Cambridge University Press, 1883.
2. V. Wilhelm, O. Peter, Arch. Eisenhüttenw., *6*, 357 (1956).
3. R. Gautschi, Die Oberflächenspannung der flüssigen Gusseisens und ihr Einfluss auf die Graphitform, Winterthur, Verlag P.G.Keller, 1957.
4. Van Tzin-tan, R. S. Karasev, A. M. Samarin, *Influența carbonului și a oxigenului asupra tensiunii superficiale a fierului lichid.* Informațiile Acad. de Științe a U.R.S.S., OTN Metalurgie și combustibil, vol. I, 1960, p. 30.

AL IV-LEA COLOCVIU INTERNAȚIONAL „METALURGIA PROCESELOR DE SUDARE PRIN TOPIRE" DE LA MAGDEBURG (R.D.G.), 10–11 NOIEMBRIE 1964

În zilele de 10 și 11 noiembrie 1964 a avut loc la Magdeburg (R.D.G.) al IV-lea Colocviu internațional „Metalurgia proceselor de sudare prin topire", organizat de Institutul central de sudură al R.D.G. (ZIS) din Halle/Saale și de Institutul de sudură a Politehnicii „Otto von Guericke" din Magdeburg. Au participat 70 de specialiști din Belgia, R. P. Bulgară, R. S. Cehoslovacă, Franța, R. F. Germană, R. S. F. Iugoslavă, Japonia, R. P. Polonă, Suedia, Statele Unite ale Americii, R. P. Ungară, U.R.S.S. și R. D. Germană.

S-au prezentat în total 17 lucrări. Menționăm cîteva subiecte mai interesante : *Fenomenele din cavernă la sudare sub strat de flux* ; *Dezoxidarea la sudarea prin topire a oțelului și influența ei asupra rezilienței cusăturii* ; *Cristalizarea primară a metalului depus cu anumite procedee de sudare*. Din partea țării noastre au fost prezenți doi delegați, care au prezentat comunicarea *Fenomene metalurgice la sudare electrică prin topire*, autori fiind T. Sălăgean, M. Hrelescu și D. Popovici de la Centrul de cercetări tehnice din Timișoara al Academiei R.P.R.

În cuvîntul de deschidere, tov. prof. dr. rer. nat. habil. Werner Gilde, directorul Institutului central de sudură al R.D.G. (ZIS) din Halle/Saale, a expus problemele urmărite de al IV-lea colocviu, și anume :

— stabilirea problemelor teoretice ajunse în stadiul care permite trecerea lor în practică ;

— în ce direcție să se dezvolte cercetările legate de metalurgia proceselor de sudare și dacă direcția în care se dezvoltă este bună sau nu ;

— care sînt punctele pe care trebuie să le atingă metalurgia sudării pînă în anii 1968—1970.

Lucrările prezentate au fost cuprinse într-o broșură remisă fiecărui autor și colaborator înaintea datei colocviului. Referenții au prezentat doar un scurt rezumat al lucrării, restul timpului fiind rezervat întrebărilor și discuțiilor.

Direcția de dezvoltare a cercetărilor legate de metalurgia proceselor de sudare a reieșit din referatele prezentate și din discuții. Drept concluzie generală s-a constatat că trebuie pus un accent mare pe „cinetica" reacțiilor metalurgice din arcul electric. Pentru a progresa în această direcție se poate porni de la cinetica reacțiilor din cuptoarele metalurgice, dar nu trebuie uitat că în baia de sudură cu o durată de existență foarte mică vitezele de reacție sînt altele, ceea ce

poate duce la anumite devieri de la legile cunoscute și verificate în practică. Atît referatele, cît și discuțiile purtate au fost la un înalt nivel științific.

În cuvîntul de închidere, tov. prof. dr. rer. nat. Manfred Beckert, directorul Institutului de sudură al Politehnicii „Otto von Guericke" din Magdeburg, a arătat între altele că majoritatea lucrărilor au tratat probleme care se pot trece în practică, ba chiar sînt deja aplicate cu succes.

Lucrarea prezentată de delegația țării noastre a fost primită cu interes, fiind o aplicație practică a unor considerații teoretice și a unor cercetări fundamentale efectuate.

D. Popovici și *M. Hrelescu*
Baza de cercetări științifice
Academia R.P.R., Timișoara

AL TREILEA CONGRES DE ÎNCERCĂRI DE MATERIALE DE LA BUDAPESTA

Între 1 și 5 septembrie 1964 a avut loc la Budapesta al III-lea Congres de încercări de materiale, organizat de Asociația științifică pentru construcția de mașini din Republica Populară Ungară, prin Secția de încercări de materiale.

Lucrările congresului s-au deschis în ziua de 1 septembrie printr-o ședință festivă, la care cuvîntul de deschidere a fost rostit de prof. dr. ing. I. Varga, președintele Asociației științifice pentru construcția de mașini din R.P.U. iar în continuare dr. Horgos Gyula, ministrul Industriei siderurgice și construcțiilor de mașini, a prezentat un referat general privind dezvoltarea în R.P.U. a industriei constructoare de mașini și a cercetărilor legate de aceasta.

La congres au participat peste 300 de specialiști din R.P.U. și aproximativ 150 de specialiști străini din Anglia, Austria, Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, Elveția, Franța, R. D. Germană, R. F. Germană, R. P. Polonă, R. P. Română, S.U.A. și U.R.S.S.

Reușita congresului a fost asigurată printr-o bună organizare și prin participarea activă cu lucrări și discuții a unor valoroși specialiști, ca. C. E. Phillips (Anglia), R. Cazaud și H. de Leiris (Franța), prof. dr. F. Eisenkolb (R.D.G.), dr. H. Krautkrämer (R.F.G), dr. A. Buch, dr. A. Karamara, prof. dr. Filipczynski, dr. Z. Pawlovski (R.P.P.) V. P. Kagaiev (U.R.S.S.), prof. dr. L. Gillemot (R.P.U.) etc.

Delegația română a fost formată din conf. ing. L. Boleanțu (Institutul politehnic Timișoara), conf. ing. I. Hajdu (Centrul de cercetări tehnice al Bazei Academiei R.P.R. din Timișoara) și ing. L. Bota (Institutul politehnic Cluj).

Lucrările congresului s-au desfășurat în două secții de specialitate :

— Secția I de tehnologie mecanică cu specific de încercări mecanice, în care s-au prezentat 34 de referate grupate în patru grupe tematice : probleme de oboseală a materialelor (17 referate), probleme privind mașinile de încercat (5 referate), probleme de încercări dinamice (5 referate) și probleme de fluaj sau relaxare (7 referate) ;

— Secția a II-a de încercări nedistructive, în care s-au prezentat 30 de referate, grupate pe probleme de examinare ultrasonică (15 referate), probleme de examinare cu raze Röntgen și raze γ (10 referate) și probleme de examinare electrică și magnetică (5 referate).

Delegația română a prezentat referatele următoare în secția I (încercări mecanice) : Șt. Nădășan și L. Boleanțu : *O mașină pentru încercarea la oboseală a sîrmelor* ; I. Hajdu, *Influența temperaturii și vitezei de încercare asupra limitei de curgere a unui oțel moale* ; B. Horovitz și

B. Rothenstein, *Noi rezultate despre rezistența la oboseală a oțelurilor carbon acoperite cu un strat galvanic de Ni și Ni-Fe.*

Lucrările prezentate s-au bucurat de aprecierea unor specialiști ca dr. Jemlich (R.D.G.), C. F. Phillips (Anglia) etc.

★

Lucrările secției de tehnologie mecanică cu specific de încercări mecanice, la care a participat delegația R.P.R. cu lucrări și discuții la unele lucrări, s-au deschis printr-o expunere asupra determinării unor puncte caracteristice a curbei Wöhler, prezentată de prof. dr. *L. Gillemot* (R.P.U.), și consecințele asupra construcției curbei Haigh și Smith. După studiile teoretice și experimentale întreprinse de autor, plecăm de la observația că punctul inițial al curbei Wöhler corespunzător rezistenței de rupere prin zmulgere a materialului σ'_c, calculat după o formulă a autorului, trebuie luat în dreptul abscisei $N = 1/2$.

În lucrarea prezentată de *H. de Leiris* și colaboratori au fost expuse o serie de rezultate interesante obținute în examinarea efectului frecvenței solicitărilor variabile asupra dezvoltării ruperii prin oboseală, studiate prin microfractografie pe unele aliaje de aluminiu. De remarcat că autorii au extins cercetarea pe un cîmp de frecvență avînd minimul de 20 de cicluri pe oră, iar maximul de 5 100 de cicluri pe minut. Comparînd o serie de microfractografii, s-a conchis că liniile de alunecare dintre secțiunea de rupere sînt mai clar conturate, mai drepte și mai distanțate la epruvetele solicitate cu o frecvență mică.

Încercarea la oboseală cu frecvențe medii și mici a fost abordată și de cercetătorul *R. Cazaud* (Franța) și colaboratorii săi, cu extinderi foarte valoroase în domeniul temperaturilor ridicate (20, 225 și 475°C) la frecvențe de 0,33 rot/min și 2 500 rot/min. Cercetările făcute pe un oțel Cr-Mo au arătat că în general pentru solicitările de frecvență mică, la aceeași solicitare maximă, numărul de cicluri pînă la rupere este mai mic, iar efectul crestăturilor s-a constatat a fi mai pronunțat la temperaturi mai scăzute și la frecvență mare. În cazul temperaturii de 225°C și frecvență mică s-au obținut abateri de la constatările arătate mai sus, explicate de autori prin apariția fenomenului de îmbătrînire. Spectaculoase din punctul de vedere al posibilităților de aprofundare și de extindere a concluziilor au fost fotografiile în culori prezentate la expunerea lucrării. În special la epruvetele încercate la temperatură ridicată, autorii au dovedit că fotografia în culori este un instrument de investigație științifică deosebit de valoroasă.

Aspectele importante ale influenței exercitate de oboseala preliminară asupra proprietăților de rezistență a oțelurilor au fost studiate și prezentate de dr. *P. Réti* (R.P.U.), într-o lucrare în care s-au analizat sub acest aspect variațiile mărimilor $\sigma_{0,002}$; $\sigma_{0,2}$; σ_R ; δ_5 ; δ_{10} și ψ pentru un oțel Cr 135. În același domeniu, dr. *J. Lipka* (R.P.P.) a prezentat un studiu asupra influenței solicitării de durată la torsiune asupra durabilității epruvetelor cu concentratori.

E. A. Heller și *A. M. Freudenthal* (S.U.A.) au prezentat noi metode de încercare la oboseală cu o variație întîmplătoare în timp a solicitării, bazată pe analogia cu modelul de lanț tip Markov, care permite folosirea unei metode cu program. Concluziile autorilor sînt valoroase în special la încercarea la oboseală a structurilor de rezistență a avioanelor.

O lucrare din domeniul încercărilor la oboseală cu sarcini variind întîmplător a prezentat și *V. P. Kagaiev* (U.R.S.S.), cuprinzînd și argumentarea teoretică a posibilităților de transformare a unor cicluri cu asimetrii variabile într-un ciclu programabil la mașinile de încercat la oboseală cu program.

Tot o aplicare a prelucrărilor de statistică matematică pe baza rezultatelor experimentale obținute la încercările de oboseală a prezentat *S. Marténgi* (R.P.U.), care a analizat critic funcțiile de repartiție normală logaritmică și repartiția Weibull, frecvent folosite în asemenea pro-

bleme, prezentînd în partea a doua a lucrării rezultatele obținute în calculul de durabilitate al unor epruvete plate din aliaj de aluminiu în stare nesudată și sudată. Cele două metode statistice se compară între ele prin rezultatele obținute în cazul a cinci trepte de încărcare diferite, folosite atît în cazul epruvetelor nesudate, cît și în cazul epruvetelor sudate.

Principiile fizice ale oboselii statice la oțelurile de rezistență înaltă au format obiectul lucrării cercetătorilor *K. Mazanec* și *L. Hyspecko* (R.S.C.), iar capacitatea de acomodare a fontei, considerată ca o caracteristică statică a rezistenței sale la oboseală, a format obiectul unei lucrări prezentată de dr. *A. Karamara* (R.P.P.).

Urmărind dezvoltarea fenomenului de oboseală, dr. *S. Kocanda* (R.P.P.) a prezentat un studiu asupra variației de temperatură și microduritate la solicitări variabile a unor epruvete din oțel Armco. Rezultatele cercetărilor au arătat că maximul temperaturii se situează mai aproape de sfîrșitul perioadei de încercare la oboseală în cazul epruvetelor cu cea mai mare amplitudine a solicitărilor. În schimb, variația microdurității epruvetelor în timpul solicitării variabile n-a fost concludentă, prezentînd dispersii foarte mari.

Relația dintre puritatea oțelului și a coeficientului de contracție transversală, pe de o parte, și anizotropia rezistenței la oboseală, pe de altă parte, a fost analizată de dr. *A. Buch* (R.P.P.). În domeniul metodologiei încercărilor la oboseală, dr. *L. Jamroz* (R.P.P.) a prezentat o metodă de alegere a probelor și încărcarea în trepte rezultată din aceasta pentru determinarea rezistenței la oboseală, iar *M. Matolcsi* (R.P.U.) a prezentat o nouă metodă de reprezentare a rezultatelor încercărilor de durată și a determinării limitei de oboseală.

În domeniul problemelor privind mașinile de încercat, dr. *F. Eisenkolb* și colaboratori (R.D.G.) au prezentat un dispozitiv pentru încercări la torsiune adaptabil la mașinile de tracțiune sau compresiune. Dr. *Gartner* (Austria) a prezentat o serie de aparate moderne folosite în măsurarea durității, iar *T. Haas* (R.F.G.), analizînd unele aspecte ale încercărilor la oboseală în regim de sarcini variabile în timp după un program dat, a prezentat o serie de mașini de încercat moderne, construite de firma „Schenk", prevăzute cu instalații electronice de comandă, control și măsurare. Tot în acest domeniu, dr. *H. Blumenauer* (R.D.G.) a prezentat o instalație de încercări de torsiune cu șocuri, prevăzută cu sisteme electronice de măsurare a diferiților parametri.

O lucrare privind specificul metrologic al mașinilor de încercat a fost prezentat de *F. Petik* (R.P.U), privind deducerea măsurării forței la aceste mașini pe baza masei normale internaționale.

Cercetările asupra rezilienței au fost prezentate la Congresul al III-lea de încercări de materiale de la Budapesta, prin comunicarea făcută de dr. *A. Krisch* (R.F.G.), privind măsurarea forței dinamice pentru probe de reziliență la temperaturi joase și de *G. Tschorn* (R.D.G.), care a urmărit fenomenele ce se produc la încercarea de reziliență, folosind filmarea cu 96 de imagini pe secundă, iar *H. Schmiedel* (R.D.G.) a prezentat unele rezultate experimentale obținute la încercarea de reziliență cu viteze mari de lovire.

Cercetările în domeniul fluajului au fost bine reprezentate prin comunicarea lui *C. E. Phillips* (Anglia), care a prezentat rezultatele cercetărilor efectuate la temperaturi ridicate asupra oțelurilor rezistente la cald în cadrul laboratorului „National Engineering Laboratory" (Anglia), *Blaschoff* și colab (R.P.B.) au prezentat unele rezultate cu privire la influența vibrațiilor asupra procesului de fluaj, iar *L. Cizek* (R.S.C.) a prezentat observații și concluzii asupra cîtorva anomalii ce apar la încercarea de relaxare a unor oțeluri austenitice și aliaje rezistente la cald.

Programul lucrărilor expuse în cadrul secției I a mai cuprins și unele probleme cu caracter general, cum a fost lucrarea prezentată de dr. *L. Gillemot*, cu privire la determinarea facto-

rului de viteză pentru metale și aliaje prin încercarea statică de întindere, sau lucrarea prezentată de *J. Ronachowski* (R.P.P.), privind posibilitatea măsurării porozității la solide.

Lucrările secției I au cuprins și o serie de discuții interesante, cuprinzînd întrebări sau completări aduse la unele lucrări prezentate de către cercetătorii specialiști în anumite probleme. Membrii delegației române au participat la aceste discuții aducînd unele completări cu privire la realizări din țară în domeniul încercărilor de materiale privind încercarea la duritate a metalelor, activitatea controlului metrologic în R.P.R. asupra mașinilor de încercat și unele contribuții la metodele de încercare mecanică a materialelor sinterizate de formă inelară. Aceste completări au stîrnit un viu interes în rîndul specialiștilor și au contribuit la cunoașterea unor preocupări în domeniul încercărilor de materiale din țara noastră.

L. Boleanțu și *I. Hajdu*
Baza de cercetări științifice
Academia R.P.R., Timișoara

PRELUCRAREA COMBUSTIBILULUI NUCLEAR PRIN PROCEDEE HIDRO- ȘI PIROMETALURGICE

(Din realizările comunicate la a 3-a Conferință internațională pentru utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice, Geneva, august-septembrie 1964).

Între 31 august și 9 septembrie 1964, la Geneva, și-a desfășurat lucrările a 3-a Conferință internațională a Națiunilor Unite pentru utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice. Din cele 36 de sesiuni tehnice ale conferinței, la care s-au dezbătut toate aspectele tehnice-științifice ale utilizării energiei atomice în scopuri pașnice, două sesiuni au fost dedicate problemei tratamentului hidro- și pirometalurgic al combustibilului nuclear.

Prin aplicarea acestor metode de prelucrare a combustibilului iradiat se pot recupera cantități importante de uraniu sau de plutoniu, care, aduse sub forma necesară, pot fi refolosite în reactoarele nucleare drept combustibil.

Savanții japonezi T. Ishihara și K. Hirano, în raportul P/798, au comunicat rezultatele cercetărilor efectuate în această țară, prin care s-a ajuns la concluzia că uraniul poate fi recuperat prin clorurare din bioxidul și carbura de uraniu iradiate.

În Statele Unite, un proces analog a fost pus la punct pentru separarea uraniului din combustibilul iradiat prin fluorurare, fluorurile volatile ale uraniului fiind separate din masa combustibilului consumat fie prin distilare, fie prin absorbție-desorbție (raportul P/250).

Într-o altă comunicare prezentată de către savanții americani (P/251) s-a descris un tip de instalație simplificată pentru retratarea combustibilului iradiat. Acest tip de instalație, redusă ca volum și bazată pe utilizarea temperaturilor înalte, este utilizat de o serie de instalații pentru energia atomică din Statele Unite în scopul realizării unor prețuri de cost reduse la retratarea combustibilului iradiat. Costurile cele mai mici se obțin în cazul recircuitării rapide a combustibilului, reducerii treptelor de tratare chimică și obținerii directă a unor sterile solide. Asemenea instalații mici, amplasate pe lîngă reactorii nucleari, sînt avantajoase din punct de vedere economic și reduc posibilitatea accidentelor prin cumularea de materiale fisile în instalație în cantități mai mari decît masa critică.

Obiectivele urmărite prin tratamentul pirometalurgic al combustibilului iradiat au fost expuse de către S. Ahrland în raportul P/609 (Suedia) : separarea maximală a uraniului din produsele de fisiune, separarea tuturor produșilor de fisiune, care prezintă interes tehnic sau științific și separarea eficace a nuclidelor cu viață lungă Cs^{137} și Sr^{90} în scopul reducerii considerabile a duratei de depozitare a reziduurilor cu activitate ridicată. Dintre metodele încercate

pentru separarea produșilor de fisiune se descrie mai detaliat procedeul prin înghețare, cu rezultatele experimentării lui în diferite condiții.

E. S. Grureev (raportul P/348 U.R.S.S.) a comunicat rezultatele cercetărilor de separare a elementelor transplutoniene în grup din produsele de fisiune, cît și separarea fiecărui element în stare pură. Ca metode de separare s-au utilizat complexarea și extracția cu ajutorul combinațiilor fosfoorganice.

R. E. Tomlinson din delegația S.U.A. a expus modul de separare tehnologică și de purificare a majorității produșilor de fisiune, și în special a radioizotopilor utilizabili în industrie. El a subliniat că, pentru separarea și purificarea radioizotopilor, schimbătorii de ioni și extracția lichid-lichid vor constitui, probabil, mijlocul cel mai eficace, și din această cauză se cercetează intens un solvent cationic selectiv pentru cesiu. Se prevede că în 1968 va funcționa la Hanford o instalație folosind aceste procedee, care va putea livra industriei radioizotopi separați sub formă pură.

Procedeele hidrometalurgice pentru retratarea combustibilului iradiat au căpătat o răspîndire practică mai largă decît cele pirometalurgice. La sesiunea dedicată acestei probleme, condusă de către H. Piatier (Franța), s-au prezentat o serie de rapoarte conținînd informații tehnice-științifice asupra exploatării și construcției de uzine hidrometalurgice pentru retratarea combustibilului nuclear.

La Trombay (India) este pe cale de terminare uzina de retratare a combustibilului iradiat prin procedeul „purex". Se prevede ca plutoniul să fie trecut sub formă de azotat, după care poate fi transformat prin procedeele obișnuite în orice combinație a plutoniului sau în metal pur. Celulele pentru reacțiile cu substanțe active sînt confecționate din beton cu hematită ($d = 3{,}4$ g/cm^3) și au grosimea de 0,9–1,5 m. Schimbul ionic, atît cel solid-lichid, cît și cel lichid-lichid, se face în coloane pulsante. Efluenții se concentrează prin evaporare, deșeurile active fiind stocate în rezervoare subterane din beton armat, căptușite cu oțel inoxidabil în cazul reziduurilor acide și cu oțel obișnuit pentru cele alcaline.

Comunicarea nu cuprinde probleme majore de ordin științific, însă prezintă o serie de amănunte legate de construcția unei uzine pentru retratare pe cale apoasă a combustibilului iradiat (P/786).

În raportul P/787 se prezintă chimia separării plutoniului de uraniu din combustibilul iradiat.

Au fost efectuate experiențe de separare a plutoniului, uraniului și a produșilor micști de fisiune prin extracție cu solvenți organici, folosindu-se tributilfosfat în petrol ca solvent și o soluție simulată de combustibil iradiat. Scopul cercetării a fost obținerea de informații în vederea proiectării unei uzine de retratare a combustibilului iradiat. În acest scop s-au determinat coeficienții de repartiție și gradul de saturare a tributilfosfatului cu uraniu.

Rafinarea finală a plutoniului s-a cercetat utilizînd trei rășini schimbătoare de ioni: Descidite FF, Amberlite IRA–400 și Dowex 1 × 4, absorbția efectuîndu-se la 60°C și la temperatura ambiantă.

S-a studiat, de asemenea, extracția plutoniului cu ajutorul hexonei, butexului și a tributilfosfatului. Stabilirea formei și condițiilor de extracție a plutoniului constituie noutatea științifică cea mai importantă a comunicării prezentate de savanții indieni.

Aspectul practic al problemei este ilustrat prin posibilitatea de recuperare a plutoniului din reextras, precipitîndu-se cu ajutorul anionului oxalic. Precipitatul de oxalat de plutoniu este descompus termic, în urma calcinării obținîndu-se oxidul de plutoniu.

Referatele P/160 (Regatul Unit), *Dezvoltarea instalației noi de retratare Windscale*, și P/161, *instalația nouă de retratare de la Windscale*, conțin descrierea instalației și a metodelor

de retratare a combustibilului iradiat pe cale apoasă la Windscale (Anglia). Instalația este destinată extracției economice a plutoniului din uraniul natural sau slab îmbogățit din reactoarele de putere.

Extracția se face cu ajutorul unui amestec de tributilfosfat 20% în petrol pur, operația avînd loc în trei trepte. S-a încercat pentru separarea uraniului de plutoniu și procedeul cu schimbători de ioni, însă extracția lichid-lichid s-a dovedit mai avantajoasă, cu toate că se observă o degradare a solventului după repetarea mai multor cicluri.

În scopul prevenirii accidentelor posibile prin cumularea de substanțe pînă la masa critică, se utilizează un sistem de limitare a masei în operațiile de dizolvare, decantare și depozitare. Întrucît uzina este alimentată cu uraniu natural, aceasta incumbă puține restricții în prelucrare.

Savanții sovietici, în raportul P/346, *Procesele de extracție și descrierea lor matematică*, menționează că extracția lichid-lichid cu ajutorul soluțiilor de solvenți organici ocupă un loc important în tratarea pe cale apoasă a combustibilului iradiat. Autorii tratează problema din punct de vedere strict teoretic și, utilizînd principiile fundamentale ale extracției cu solvenți, ajung la unele concluzii științifice valabile pentru cazul extracției plutoniului și uraniului în cadrul retratării pe cale apoasă. Astfel ei stabilesc ecuația determinării coeficientului de repartiție în cazul extracției fără hidroliză a unui complex anionic cu ajutorul unui solvent și calculează, printre alți parametri, izotermele de extracție, transferul de masă ș.a.

Într-un alt referat, *Tratamentul chimic al combustibilului nuclear iradiat utilizînd un amestec de tributilfosfat și tetraclorură de carbon*, se expun principiile care stau la baza alegerii fluxului tehnologic de tratare a combustibililor iradiați într-un reactor de putere cu ajutorul unei soluții 1 N TBF și CCl_4. Schema tehnologică constă dintr-un ciclu pentru extracția simultană a uraniului, plutoniului și neptuniului, din două cicluri pentru uraniu și plutoniu și un ciclu pentru neptuniu, dintr-un tratament al apelor reziduale urmate de regenerarea solventului organic. Sînt prezentați coeficienții de decontaminare a produselor de fisiune care limitează procesul de extracție.

În celelalte rapoarte prezentate în cadrul sesiunii dedicate tratamentului hidrometalurgic al combustibilului s-au prezentat aspectele cele mai variate ale problemei în lumina experienței cumulate în diferite țări. Astfel, savantul francez C. Jouannaud și colaboratorii au comunicat în raportul P/67 experiența celor șase ani de funcționare a uzinei de retratare a combustibilului iradiat de la Marcoule, iar în alt raport (P/65) Faugeras și Chesne au comunicat ultimele îmbunătățiri tehnologice ale procesului de prelucrare pe cale umedă cu ajutorul solvenților organici. Ca remarcă importantă se menționează rezolvarea cu succes a depozitării reziduurilor active prin înglobare în bitum.

Delegația R.S.C., prin S. Havelka și M. Kyrs, a prezentat rezultatele cercetărilor efectuate în fază de laborator privind prelucrarea hidrometalurgică a combustibilului iradiat ce urmează a se obține în R.S.C. în urma punerii în funcțiune a centralei atomoelectrice de putere ce se construiește lîngă Bratislava. Cercetările în această problemă au fost începute în R.S.C. cu cîțiva ani în urmă pe scară foarte mică, apreciindu-se că în această țară, tipic continentală și cu o densitate a populației relativ ridicată, problema reziduurilor radioactive prezintă un interes deosebit (P/760).

F. L. Culler și R. E. Blanco din S.U.A. au prezentat de asemenea experiența a șase ani de cercetare a tratării pe cale apoasă a combustibilului nuclear în scopul recuperării elementelor radioactive. Ei au menționat că procedeele hidrometalurgice sînt foarte diverse și aplicabile pentru orice fel de combustibil; totodată ele sînt mai simple și mai de perspectivă decît celelalte.

Retratarea pe cale apoasă este singurul procedeu utilizat pe scară industrială largă pentru recuperarea elementelor utile din combustibilul iradiat. Deși la conferințele anterioare pentru utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice (1955 și 1958) au fost comunicate de asemenea o serie de rezultate în acest domeniu, actuala conferință a adus o serie de elemente noi, care au apărut datorită necesității prelucrării unor tipuri noi de combustibil, cît și din necesitatea ieftinirii acestor procese și valorificării integrale a combustibilului iradiat. Fără îndoială însă că elementele noi au apărut și datorită desconspirării unor procedee care anterior erau menținute în secret, retratarea combustibilului iradiat constituind sursa de plutoniu utilizat pentru fabricarea bombei atomice. Din această cauză se poate considera că prezentarea în mod deschis la Geneva a problemelor legate de fabricarea plutoniului din combustibilul iradiat constituie o manifestare a tendinței de dirijare a energiei atomice spre scopuri pașnice, de eliberare a științei de sub jugul cursei înarmărilor și de destindere a relațiilor internaționale.

Sever Tătaru

RECENZII

V.I. IAVOISKI, *Teoriia proţessov proizvodstva stali* (Teoria proceselor de elaborare a oţelului), Metallurgizdat, 1963, 820 p.

V. I. Iavoiski s-a făcut cunoscut în cercurile de metalurgie printr-o serie de monografii şi articole, printre care citäm în primul rînd *Gazele în băile de oţel* (1952) şi *Gazele şi incluziunile nemetalice din lingoul de oţel* (1955). Lucrarea recenzată aici reprezintă rezultatul unei activităţi îndelungate în domeniul teoriei şi practicii elaborării oţelului. Căci, deşi titlul monografiei ne indică un conţinut pur teoretic, problemele tratate interesează, în marea lor majoritate, şi practica elaborării oţelului după diferite procedee.

Caracteristic pentru lucrarea lui B. I. Iavoiski este tratarea minuţioasă a problemelor, folosindu-se pentru aceasta atît surse de documentare mai vechi, cît şi lucrări abia ieşite de sub tipar (în total sînt citate 684 de lucrări). De asemenea trebuie remarcat faptul că o bună parte din lucrările mai noi citate în monografie au fost elaborate în cadrul şcolii formate în jurul autorului, care a ştiut să orienteze munca de cercetare în direcţia celor mai actuale probleme ale metalurgiei oţelului. Cele ce urmează vor confirma pe deplin acest lucru.

Lucrarea cuprinde patru părţi, însumînd opt capitole (820 de pagini).

Partea întîi cuprinde două capitole. Capitolul I este consacrat structurii şi proprietăţilor fierului şi aliajelor sale în stare topită. Aici sînt trecute în revistă o serie de probleme legate de proprietăţile fizice şi fizico-chimice ale fierului şi aliajelor sale şi, legate de aceasta, cele mai noi ipoteze cu privire la forma în care se află dizolvate în oţel diferite elemente însoţitoare, ca C,Si,S,P,O,H etc.

Capitolul al II-lea se ocupă de analiza datelor experimentale cu privire la natura zgurii şi la procesele de formare a acesteia. Se face de asemenea o trecere critică în revistă a teoriilor cu privire la structura zgurilor în stare lichidă şi măsura în care ele sînt aplicabile în calculele metalurgiei.

Următoarele două părţi sînt consacrate analizei proceselor de elaborare a oţelului în convertizor. După ce se trec în revistă o serie de chestiuni privind procedeele clasice de elaborare a oţelului în convertizor (Bessemer şi Thomas), cu suflarea aerului pe la partea inferioară şi laterală, se face o amplă analiză a noilor metode de elaborare a oţelului în convertizor.

O deosebită atenţie este acordată de autor hidrodinamicii jetului de oxigen şi a băii metalice. Această preocupare a autorului este pe deplin justificată, întrucît oxigenul este suflat în baia convertizorului la o presiune de 7—8,5 ata, ceea ce influenţează în mare măsură asupra proceselor din convertizor. O mare parte din presiunea iniţială se pierde pe parcurs (de la ieşirea din lance pînă la suprafaţa băii). În momentul cînd jetul de oxigen întîlneşte suprafaţa băii, o mare parte din energia lui se pierde şi viteza lui scade. Această energie se consumă pentru amestecarea oxigenului şi a metalului topit. Autorul face o amplă analiză a acestui proces de

amestecare și a factorilor de care depinde adîncimea de pătrundere a jetului de oxigen în baie, arătînd că de modul cum are loc acest proces depinde în cea mai mare măsură cinetica reacțiilor de afinare.

În urma examinării principalelor reacții de afinare, autorul scoate în evidență perspectivele pe care le prezintă elaborarea oțelului în convertizoare prin suflarea oxigenului tehnic pe la partea superioară.

După cum se știe, un inconvenient al convertizoarelor LD este acela că o mare parte din fier se pierde sub formă de praf. Pe baza rezultatelor cercetărilor privind mecanismul formării prafului și factorii de care depinde intensitatea acestui proces, se indică unele posibilități de reducere a pierderilor de fier datorită formării prafului : introducerea minereului de fier, a varului măcinat și a aburului în zona de reacție etc.

Ca și de altfel toate celelalte părți ale cărții, partea a treia consacrată proceselor de elaborare a oțelului în cuptoare cu vatră, este scrisă cu multă erudiție. O deosebită atenție este acordată cineticei proceselor de afinare, metodelor de control continuu al proceselor, necesar automatizării proceselor tehnologice. Un deosebit interes prezintă din acest punct de vedere analiza perspectivelor metodelor pentru determinarea continuă a conținutului de carbon în baie, bazate pe folosirea unor elemente galvanice speciale.

De asemenea se apreciază critic și alte posibilități de creare a premiselor conducerii automate a procesului de elaborare, a oțelului (crearea programelor-tip de decarburare, respectiv a algoritmilor procesului de decarburare etc.) cu ajutorul mașinilor automate de calcul.

Tot în această parte a lucrării sînt expuse unele metode noi de înlăturare a elementelor dăunătoare din oțel (folosirea zgurilor sintetice, a curentului electric etc.).

În partea a patra, autorul face o analiză multilaterală a proceselor de dezoxidare și degazare a oțelului, scoțînd în evidență în special aspectele mai importante pentru practică.

Un loc deosebit este rezervat analizei eficacității tratării sub vid a oțelului din punctul de vedere al reducerii conținutului de oxigen și de incluziuni metalice. Se arată că, deși din punct de vedere teoretic vidul ar trebui să aibă un efect net (acest lucru este confirmat de experiențele efectuate în laborator), în condiții industriale adeseori nu se obțin nici pe departe rezultatele scontate, mai ales în privința distrugerii incluziunilor nemetalice. Aceasta, după părerea autorului, se poate explica fie prin faptul că în condiții industriale condițiile echilibrului dintre incluziuni, metalul lichid și faza gazoasă nu sînt cele presupuse, fie prin acțiunea unor factori cinetici care fac ca viteza de distrugere a incluziunilor să fie prea mică. Se arată în continuare că eficacitatea folosirii vidului poate fi simțitor mărită dacă tratamentul sub vid se aplică înaintea dezoxidării oțelului, urmînd ca feroaliajele să fie adăugate în cursul tratamentului sub vid.

În ansamblu, cartea lui V. I. Iavoiski *Teoria proceselor de elaborare a oțelului* este o lucrare scrisă cu multă erudiție și se situează fără îndoială printre cele mai bune lucrări de acest gen apărute în literatura mondială.

I. Dragomir

Mineralogy and Types of Deposits of Selenium and Tellurium (Mineralogia și tipurile de zăcăminte de seleniu și telur), de N. D. Sindeeva, Interscience Publishers, a division of John Willey and Sons, London — New York — Sydney.

Cartea este traducere din limba rusă, a apărut în 1964 și cuprinde 363 pagini împărțite în 4 capitole.

Primul capitol se ocupă de proprietățile fizice și chimice ale seleniului și telurului, utilizarea lor și metodele de determinarea lor cantitativă.

Al doilea capitol este dedicat mineralogii și cristalografii seleniului și telurului.

În acest capitol sînt descrise formele de seleniu și telur nativ precum și cele 78 minerale independente de seleniu și telur. Este cea mai cuprinzătoare descriere mineralogică a acestor minerale.

Capitolul al treilea tratează problema zăcămintelor de seleniu și telur. El cuprinde : distribuția regională a concentrațiilor cunoscute (cu o hartă), descrierea principalelor zăcăminte și considerații asupra depozitelor magmatice, vulcanice, hidrotermale și exogene. Se subliniază importanța zăcămintelor magmatice în asociere cu cuprul și a celor hidrotermale.

Sînt numeroase referiri la mineralele din Munții Apuseni și Baia Mare cu localitățile regretabil citate în ungurește.

Al patrulea capitol se ocupă de geochimia seleniului și telurului, cu o introducere asupra prezenței lor în meteoriți cam cu același Clark (1.10^{-5}) ca și în scoarța terestră. Discută apoi : problema izomorfismului dintre sulf, seleniu și telur în legătură cu asocierea lor în zăcăminte : elementele care se combină în natură cu seleniu și telur ; procesele de formare a minereurilor cu seleniu și telur pe cale endogenă în faza magmatică, pegmatitică, în fază fumeroliană și în faza pneumatolitic-hidrotermală.

Se examinează apoi procesele exogene în legătură cu seleniul și telurul.

Se pune un accent deosebit pe seleniul din sol și pe posibilitățile pe prospectare pe baza răspîndirii unor specii de plante din genul *Astragalus*.

Se indică în final linia studiilor viitoare.

Cartea privită în ansamblu este singura monografie completă cu privire la aspectele geologice, mineralogice și miniere ale problemei seleniului și telurului. Expunerea este clară și sistematică, ceea ce constituie o recomandare în plus pentru consultarea ei.

O. Bolgiu

Iron and its dilute solid solutions (Fierul și soluțiile sale solide diluate). Editată de C. W. Spencer și F. E. Werner, Interscience Publischers a division of John Wiley & Sons. New York — London.

Cartea, de 339 de pagini, apărută în 1963, este rezultatul simposionului care a avut loc la 23 octombrie 1961 la Detroit, Michigan, sub auspiciile asociației „American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers", în conexiune cu încheierea congresului institutului de studiul metalelor (Institute of Metals Division) cu subiectul : „Fierul de mare puritate și soluțiile lui solide diluate".

Obiectivul simposionului a fost : tehnica purificării fierului, proprietățile fizice, recoacerea și proprietățile sale mecanice.

Cartea începe cu un articol asupra preparării și analizei fierului de mare puritate și a soluțiilor lui solide scris de : R. L. Smith, B. Park și J. Van Westenberg. Sînt trecute în revistă toate posibilitățile de obținere a fierului pur. Metodele chimice cuprind : recristalizarea repetată, precipitarea, extracția cu solvenți și schimbul de ioni. Se examinează apoi posibilitățile

depunerii electrolitice. Posibilităţile pirometalurgice includ : purificarea prin oxidare, reducere, zgurificare, purificare în stare solidă şi topire zonară. Sînt prezentate date asupra purificării cu zonă verticală, fără creuzet. Sînt examinate metodele combinate cu unele detalii de aparatură.

Prepararea aliajelor diluate cuprinde : alierea în mediu gazos, alierea cu adaose solide şi alierea prin levitaţie cu încălzire termionică.

Partea privitoare la analize cuprinde : metodele generale, spectrografia de emisie, spectrofotometria de flacără, titrarea amperometrică, metodele colorimetrice, analizele cu activare cu neutroni şi spectrografia de masă.

Pentru fierul pur este dată în anexă metoda cu activare cu neutroni a lui P. Albert.

Articolul este urmat de discuţii.

Al doilea articol, scris de R. S. Davis, se ocupă de transformările de fază la presiuni înalte. Sînt trecute în revistă şi comparate rezultatele privind transformarea polimorfă a fierului la presiune mare, atît statică cît şi dinamică cu şoc.

Se insistă asupra posibilităţii existenţei unei faze noi X a fierului la presiuni peste 115 kilobare şi temperaturi sub 500°C.

Articolul este urmat de discuţii în care W. C. Leslie aduce argumente pentru o interpretare în sensul inexistenţei fazei X.

Al treilea articol semnat de A. Arrott şi J. E. Noakes se ocupă de proprietăţile termice electrice şi magnetice ale fierului şi aliajelor lui diluate. Sînt prezentate cercetările autorilor asupra căldurii specifice, magnetizării spontane, susceptibilităţii magnetice şi rezistivităţii electrice. Se dau detalii interesante de metode şi aparatură.

Al patrulea articol, semnat de W. C. Leslie, J. T. Micholak şi F.W. Aul, tratează problema recoacerii fierului deformat la rece. Este prezentat stadiul actual al cunoştinţelor asupra restaurării şi recristalizării fierului deformat la rece. Se trag concluzii generale privind recoacerea metalelor. Sînt prezentate date noi rezultînd din examenul la microscopul electronic prin transmisie. Se discută efectul elementelor de aliere asupra restaurării, problema naturii punctelor de „nucleaţie" pentru recristalizare şi altele. Studiul recristalizării este de un deosebit interes şi bogat ilustrat.

Al cincilea articol se ocupă de deformarea şi ruperea fierului şi este semnat de J. R. Low, Jr.

Se discută fenomenele de alunecare în fier în legătură cu mobilitatea şi multiplicarea dislocaţiilor, cu formarea benzilor de alunecare şi a „celulelor" limitate de pereţi de dislocaţii. Influenţa temperaturii, modelul principal al nucleerii şi creşterii maclelor sînt discutate în detaliu şi se arată că nu se pot trage încă concluzii certe.

Se consideră că rezistenţa reţelei la deplasarea dislocaţiilor şi variaţia ei cu temperatura este factorul esenţial care controlează ruperea fragilă. Se socoteşte că acest aspect al deformării fierului şi altor metale cu structură cubică centrată în spaţiu este încă neclar. Articolul este urmat de discuţii.

Al şaselea articol prezintă, sub semnătura lui N. P. Allen, problema efectului elementelor dizolvate asupra proprietăţilor mecanice ale fierului. Se examinează posibilităţile pentru soluţii interstiţiale şi soluţii de substituţie. Se atrage atenţia asupra efectelor mari ale unor mici variaţii în condiţiile experimentale sau de puritate în cazul fierului, mai ales la temperaturi joase. Din ansamblul prezentării se degajă complexitatea problemei.

Ultimul articol semnat de H. Conrad, tratează problema plasticităţii şi curgerii fierului. Se discută mecanismul dislocaţiilor care determină parametrii ecuaţiei Hall-Petch. Se dă o explicaţie a apariţiei limitei de plasticitate care este considerată de autor mai în acord cu datele experimentale, decît explicaţia lui Cottrell asupra ruperii în legătură cu atmosfera interstiţială.

În ansamblu cartea este de un deosebit interes pentru toți cei ce se preocupă de probleme de cercetare în legătură cu fierul și aliajele lui, precum și pentru cei preocupați de probleme în legătură cu deformarea metalelor.

O. Bolgiu

The mechanical properties of matter (Proprietățile mecanice ale materiei) de A. H. Cottrell, John Wiley & Sons, Inc., London — New York Sydney.

Este o carte de 421 pagini, apărută în 1964, scrisă pentru studenții de la fizică și pentru studenții care vor deveni ingineri. Cartea face legătura între structura atomică a materiei și proprietățile mecanice ale solidelor, lichidelor și gazelor. În aceste condiții autorul a tratat probleme de structură și alte aspecte legate de chimie, fizică, cristalografie și metalurgie. Cartea este mai mult sau mai puțin elementară prezentată cu metoda și claritatea cunoscută a autorului.

Lucrarea cuprinde următoarele capitole : Gaze perfecte ; Stări condensate ale materiei ; Structura cristalelor ; Elasticitate ; Distribuția eforturilor elastice ; Unde și vibrații în solide ; Fluiditate și viscozitate ; Probleme în legătură cu suprafețele ; Deformația plastică a cristalelor ; Plasticitatea ; Ruperea solidelor ; Mecanica fluidelor.

În capitolul privitor la gazele perfecte sînt prezentate proprietățile lor mecanice plecînd de la ideea de atom.

Starea condensată a materiei este prezentată plecînd de la forțele de legătură interatomice și intermoleculare a căror creștere în gazele reale duce în anumite condiții la starea lichidă sau la cea solidă.

În capitolul de structura cristalelor sînt prezentate sumar rețelele și structurile și se insistă mai mult asupra diferitelor defecte (vacanțe, dislocații etc.)

Elasticitatea este tratată așa încît să apară legătura între legea lui Hooke și forțele interatomice.

Distribuția eforturilor elastice cuprinde rezolvarea unor probleme practice inginerești în legătură cu vasele cu pereții subțiri, cu torsiunea, cu întinderea resoartelor și altele, utilizînd ipoteze simplificatoare pentru ecuațiile teorii generale a elasticității și conducînd la soluții elementare.

Capitolul privitor la unde și vibrații în solide tratează propagarea perturbațiilor mecanice, efectele lovirii, frontul de șoc, vibrațiile armonice, amortizarea și frecarea internă, vibrația termică, dilatația solidelor, conductibilitatea termică a solidelor și propagarea undelor sonore în solidele în vibrație termică.

Capitolul fluiditate și viscozitate examinează fluiditatea și soliditatea, mișcarea atomilor în solide simple și lichide, procesul de viscozitate simplă, agitația termică în lichide și suprafluiditatea, sticlele, soluții vîscoase, suspensii, paste, polimeri, curgerea vîscoasă simplă, ecuația curgerii vîscoase lente, adeziunea vîscoasă, ungerea și mișcarea unei sfere într-un fluid vîscos.

În capitolul privitor la fenomenele de suprafață se tratează : energia și tensiunea suprafeței, rezistența ideală la tensiune a solidelor, fenomenele la interfață cu aspectele legate de

tripla joncțiune, tensiunea sub o suprafață (cauză reală a tensiunii skin) cu adeziunea și flotația în lichide, analogia lui Prandtl cu filmul de săpun, absorbția și adeziunea, stabilitatea bulelor și picăturilor, creșterea și forma monocristalelor și proprietățile limitelor dintre grăunții cristalini.

Capitolul de plastica cristalelor cuprinde toate aspectele legate de teoria deformației plastice a materiei cristalizată legată de alunecare, maclare, mișcarea și formarea dislocațiilor.

Capitolul privind plasticitatea consideră proprietățile plastice ale solidelor ca fenomen determinant al deformării lor.

Se tratează pe scurt teoria generală a plasticității și aplicații la : presiunea solului, ruptura plastică, efectul crestăturilor, duritatea, adeziunea, fricțiunea și final la probleme simple de deformare prin fluaj.

Ruperea solidelor cuprinde toate aspectele privind ruperea fragilă, ruperea elastoplastică, tranziția între ductilitate și fragilitate, formarea crăpăturilor și oboseala.

Ultimul capitol privind mecanica fluidelor cuprinde o tratare simplificată, pentru nespecialiști, a principalelor probleme de statica și dinamica fluidelor.

La fiecare capitol se dau probleme.

Din simpla enumerare făcută se vede că este vorba de o carte care se adresează unui cerc larg de cititori din diferite specialități (fizicieni, studenți și ingineri mecanici, constructori, metalurgiști și chimiști).

Claritatea, concizia prezentării, varietatea problemelor puse, aspectul fizic și structural sub care sînt tratate problemele, recomandă în mod deosebit folosirea acestei cărți.

O. Bolgiu

Ultrafine particles (Particule ultrafine) W. E. Kuhn, Headlee Lamprey, Charles Sheer (John Wiley &. Sons) (London — New York, 1963), 561 p.

Importanța și influența tehnologiei particulelor foarte fine în fabricarea unei game largi de materiale noi, cu proprietăți fizice și mecanice superioare, a crescut considerabil în ultimul deceniu.

Deosebit de metalurgia pulberilor, particulele ultrafine au un rol important în industria pigmenților și coloranților, în industria materialelor plastice, în tehnica polizării și acoperirilor metalice, în epurarea gazelor și aerului, în electronică, medicină, biologie etc.

Diversitatea domeniilor în care intervine cunoașterea aprofundată a preparării și a proprietăților particulelor foarte fine a determinat pe W. E. Kuhn dela secția de cercetări și dezvoltare a Soc. „The Carborundum Company Niagara Falls" din New York — posesorul a mai multor premii și medalii pentru lucrările efectuate în domeniul metalurgiei pulberilor — să adune într-un volum comunicările ținute la Simpozionul din anul 1961, în Indianopolis (S.U.A), pe care le-a completat cu o serie de articole care au permis acoperirea aproape a tuturor problemelor mai importante care se referă la acest domeniu.

Lucrarea are un caracter monografic și este împărțită în patru părți, cuprinzînd un număr de douzeci și șase articole, elaborate de treizeci și șase de cercetători științifici, cadre uni-

versitare, și specialiști din domeniul metalurgiei pulberilor, chimiei, ceramicei, electronicei, și biologiei, care, prin competența lor, au asigurat acestei lucrări un conținut științific valoros, foarte util specialiștilor care au contingență cu problemele în care intervin particulele foarte fine.

În partea I sînt prezentate 5 articole, cuprinzînd o privire generală asupra problemei particulelor ultrafine, răspîndirea și particularitățile acestora în atmosferă și cosmos și în special privitoare la consolidarea și proprietățile fizico-mecanice ale particulelor foarte fine. În aceste din urmă articole sînt expuse teoriile moderne ale consolidării și sinterizării particulelor ultrafine, influența diferiților factori asupra acestui proces, proprietățile mecanice, optice, termice, magnetice și electrice ale produselor sinterizate precum și metodele pentru determinarea mărimii, distribuției, suprafeței specifice și energiei superficiale ale particulelor foarte fine.

Partea a II-a, cuprinde 11 articole privind producerea și prepararea particulelor ultrafine cu ajutorul arcului electric, prin descompunere și volatilizare în flacără, prin electroliză și măcinare precum și proprietățile fizice ale diferitelor tipuri de pulberi foarte fine (carburi de siliciu, oxizi metalici, feriți, tungsten, carbon, alumină, fier, și diferite aliaje ale acestora).

Partea a III-a cuprinde 5 articole privind morfologia carburilor de siliciu, și în special privitoare la determinarea mărimii particulelor submicronice cu ajutorul razelor X, la determinarea suprafeței prin metoda cromatografică etc. și la reacția difuziei controlate a particulelor foarte fine.

Ultima parte cuprinde 5 articole referitoare la folosirea particulelor ultrafine în metalurgia pulberilor metalice și nemetalice, la fabricarea magneților permanenți, la acoperirea metalică și incorporarea lor în diferite materiale în vederea modificării unor proprietăți fizice ale acestora (viscozitatea, tixotropia, flocularea etc.).

O bogată bibliografie, care însoțește fiecare articol (în total cca. 420 referințe bibliografice), dă posibilitatea cititorului să completeze valorosul conținut al lucrării cu documentația suplimentară cerută de aprofundarea diferitelor probleme expuse.

Gh. Vanci

CYRIL STANLEY SMITH, A History of Metallography. (Un istoric al metalografiei). The University of Chicago Press. Chicago, 1960.

Autorul prezintă în această carte, cuprinzînd 5 părți cu 16 capitole și 2 anexe, în total 281 pagini, desvoltarea ideilor moderne, privind structura materialelor metalice.

În prima parte, avînd ca titlu „Bazele metalografiei în operele de artă" sînt schițate aspecte de obiecte de artă din metale, obiecte ca : săbii, armuri, scule etc., prelucrate la început empiric, dar a căror structuri au fost mai tîrziu o indicație pentru interpretarea structurii interne, sînt prezentate mai ales modele de săbii din diferitele părți ale lumii, piese de valoare arheologică de interes științifico-metalurgic.

Cele mai cunoscute sînt săbiile de Damasc, confecționate de fapt în Persia cu oțel indian și autorul menționează discuțiile din literatura de specialitate cu privire la importanța lor în legătură cu dezvoltarea metalografiei, date fiind proprietățile remarcabile obținute prin tratamentele termice aplicate.

Sînt citaţi oameni de ştiinţă cunoscuţi, care au cercetat modul de fabricaţie şi structura săbiilor de Damasc. Menţionăm contribuţiile importante în studiul acestor materiale aduse de Oberhoffer, generalul Anosov, apoi Belaiew şi Cernov.

În datele prezentate autorul arată însă că un maximum în arta metalografică îl reprezintă săbiile japoneze, atît în ceea ce priveşte omogeneitatea materialului, cît şi a tratamentelor termice şi mecanice aplicate.

În partea a doua „bazele filozofice" autorul prezintă un scurt istoric al ideilor asupra naturii materiei, privind în particular constituţia materiei cu teoria atomică şi moleculară, cît şi structura cristalografică.

Alături de principiile chimiei, sînt arătate disputele dintre atomişti şi cartezieni care conduc la filozofia mecanicii corpusculare.

Autorul subliniază printre altele, contribuţia lui C. Descartes, apoi a lui J. Kepler, care explică primul în anul 1611 formele cristaline prin pachete de sfere, perfecţionate mai tîrziu de R. Hooke şi apoi de Huygens.

Însă sub influenţa lui Isac Newton ştiinţa ia un conţinut mai matematic.

Partea a treia avînd titlul „Observaţii asupra structurii înainte de Sorby" cuprinde interpretări de structuri, făcute de oameni de ştiinţă, mai înainte ca ele să fi fost lămurite prin tehnica metalografică.

Unele informaţii au fost date prin observaţii la microscop, contribuţie mai importantă pentru ştiinţă avînd însă cercetarea probelor de rupere.

Chimiştii au observat că pot obţine cristale metalice mari, iar metalurgiştii au folosit atacul pentru cercetarea heterogeneităţilor cristaline şi chimice, cu cîteva decade mai înainte de a se fi realizat adevărata semnificaţie a acestor observaţii.

Autorul prezintă mai departe concepţiile privind structurile fierului şi a oţelului, citînd printre alţii pe Réaumur, care în anul 1722 sugerează măsurarea grăunţilor în suprafeţele de rupere după standarde care să permită prin comparare, stabilirea naturii şi a temperaturii de tratament a oţelului.

Sînt menţionate şi o serie de lucrări a cercetătorilor timpului, privind aliajele cuprului, zincului, staniului etc.

Autorul subliniază printre cercetările din secolul al XIX-lea privind fierul şi oţelul, observaţiile remarcabile ale lui Cernov, privind creşterea grăuntelui cu temperatura şi stabilirea temperaturii sub care materialul poate fi prelucrat satisfăcător.

În partea a patra sub titlul „Opera lui H. C. Sorby" autorul prezintă într-un capitol activitatea savantului englez, defăşurată la Sheffield (1863—1887).

Printre altele sînt menţionate cercetările lui asupra meteoriţilor (descoperiţi în anul 1808, dar ignoraţi de metalurgişti), asupra structurii oţelurilor, fierului etc., lucrări care încep să contureze o ştiinţă a „metalografiei".

Autorul mai subliniază observaţiile lui H. C. Sorby asupra „Constituentului perlitic", pus de el în evidenţă pentru prima oară la anul 1886.

În partea a cincea, avînd ca titlu : „Perioada observaţiei active" autorul, deşi preocupat de structura metalelor în evoluţia ei istorică, schiţează mai întîi concepţiile chimiei şi ale fizicii, ramuri cu influenţă deosebită asupra gîndirii metalurgice.

Geologii şi metalurgiştii tindeau spre ideea de cristale, în timp ce fizicienii spre aceia de molecule.

Von Laue, Haüy, Lordul Kelvin şi alţii, au rămas pînă astăzi nume înscrise în istoria fizicii.

Autorul arată că în desvoltarea ştiinţei metalurgice un aspect important îl ia determinarea proprietăţilor fizice ale aliajelor în funcţie de compoziţia lor şi teoria structurală a durificării oţelului.

Sînt apoi menţionate contribuţiile serioase ale chimiei în metalografie începînd cu lucrările lui Rinman, care a extras şi analizat carburi din oţeluri.

Mai sînt citaţi o serie de cercetători, care au contribuţii de seamă în cunoşterea structurii metalelor, dintre care A. Martens în Germania, care aduce metalografia într-o etapă înfloritoare, principalele lui studii referindu-se la aliajele fierului. Este amintită şi colaborarea lui cu Karl Zeiss, pentru stabilirea condiţiilor optime de fotografiere.

Se menţionează că în anul 1885 Sorby în Anglia, Brinell în Suedia şi Osmond şi Werth în Franţa, publică şi prezintă lucrări privind proprietăţile oţelului.

Autorul descrie apoi activitatea strălucită a lui Floris Osmond, care a promovat metalografia ca ştiinţă. El arată influenţa adîncă a lui Cernov asupra lui Osmond şi redă dintr-o lucrare a savantului francez un tabel, cuprinzînd date comparative ale teoriei lui asupra oţelului şi diagrama lui Cernov.

Autorul arată mai departe cum a fost stabilită nomenclatura constituenţilor şi discuţiile care au avut loc mai ales după aplicarea teoriei lui Roozeboom la oţel şi definiţiile noţiunilor de eutectic şi eutectoid. Sînt menţionate în continuare controversele oamenilor de ştiinţă privind în particular durificarea oţelurilor şi transformările alotropice, lămurite mai tîrziu prin trasarea unei diagrame corecte de către Roberts-Austen.

În ultimul capitol autorul prezintă dezvoltarea metalografiei după 1890, conturînd sugestiv imensa activitate în acest domeniu în diferitele părţi ale lumii.

Sînt indicate metode combinate de analiză termică şi microscopică pentru determinarea diagramelor de echilibru, dezvoltate rapid mai ales în Anglia.

Alte nume de savanţi rămîn înscrise strălucit în istoria metalografiei, printre care şi acela al savantului american Sauveur.

Autorul subliniază că teoria reţelelor cristaline şi cristalografia ajung să fie bine conturate însă în prima decadă a secolului XX-lea, iar savanţi ca Westgren şi Hume-Rothery au desvoltat mai departe în timpurile moderne studiile metalografice prin cercetări de difracţie în raze X.

Lucrarea mai prezintă două anexe. Prima cuprinde citate dintr-un manuscris al lui S. Rinman, privind încercări experimentale de atac al fierului şi oţelului. În cea de-a doua anexă este reprodusă o lucrare a lui H. C. Sorby cu titlul: „Asupra structurii microscopice a fierului şi oţelului".

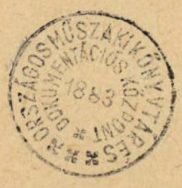
Autorul indică şi o bibliografie foarte bogată, prezentată, pe capitole.

Remarcăm caracterul ştiinţific al prezentării istorice, pe care o face profesorul Cyril Stanley Smith cu privire la structura metalelor, fiecare etapă fiind ilustrată de anumite observaţii practice, cercetări şi teorii.

Putem urmări evoluţia tehnicii şi a ştiinţei în textele completate cu ilustraţii de o deosebită calitate, reprezentînd obiecte de artă, diagrame sau microstructuri (110 în total).

Lucrarea reprezintă o contribuţie valoroasă în conturarea metalografiei, rezultată din combinarea ştiinţei pure şi a tehnologiei.

Maria Bolgiu



I. DRAGOMIR

CERCETĂRI PRIVIND VISCOZITATEA ŞI CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A ALIAJELOR Fe-P ÎN STARE LICHIDĂ

Articolul conţine analiza rezultatelor determinării viscozităţii cinematice şi conductivităţii electrice a aliajelor Fe-P în stare lichidă. Conţinutul de fosfor în aliajele studiate a variat în limite largi (de la 0 la 25%). Determinările au fost efectuate în atmosferă de heliu purificat.

Rezultatele obţinute permit să se tragă concluzia că aliajele Fe-P au în stare lichidă o structură complexă, care variază în funcţie de conţinutul de fosfor. Variaţia viscozităţii cinematice şi a conductivităţii electrice în funcţie de conţinutul de fosfor se află în concordanţă cu diagrama de echilibru Fe-P.

În baza datelor obţinute se poate trage concluzia că în fierul lichid fosforul se află sub forma unor grupări cvasimoleculare de tipul Fe_2P.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 5—29

NICOLAE SASSU

INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE SILICIU ASUPRA PROPRIETĂŢILOR MECANICE, FIZICE ŞI STRUCTURII CRISTALINE FINE ALE OŢELURILOR SILICOASE SUPUSE TRATAMENTULUI TERMOMECANIC LA TEMPERATURI SUPERIOARE (TTMTS)

Scopul lucrării este de a determina influenţa conţinutului de siliciu asupra proprietăţilor mecanice, fizice şi structurii cristaline fine ale oţelurilor silicioase supuse TTMTS.

S-a stabilit că prin mărirea conţinutului de siliciu în oţel se obţine o considerabilă creştere a proprietăţilor mecanice. Indiferent de conţinutul de siliciu, caracteristicile de rezistenţă sînt mai mari după TTMTS comparativ cu tratamentul termic obişnuit.

Studiul structurii cristaline fine a oţelurilor silicioase a arătat că prin aplicarea TTMTS se micşorează valoarea domeniului coerent de dispersie (blocurile) şi creşte densitatea dislocaţiei.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit conţinutul optim de siliciu necesar pentru atingerea celor mai înalte proprietăţi mecanice.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 31—48

F. N. TAVADZE, I. A. BAIRAMAŞVILI, G. V. ŢAGAREIŞVILI, D. V. HANTADZE

DILATAREA TERMICĂ A BORULUI ŞI EFECTUL VOLUMETRIC LA TOPIREA ACESTUIA

În lucrarea de faţă au fost determinate dilatarea borului la încălzire pînă la temperatura de topire şi modificarea volumului la topirea lui.

Spre deosebire de „semimetale", care se caracterizează printr-o valoare mică a constantei Gruneisen (∼0,02) şi prin micşorarea volumului la topire, borul se topeşte cu creşterea de volum, proprietate caracteristică stării metalice.

Creşterea volumului pînă la temperatura de topire (∼0,07) corespunde de asemenea valorii constantei lui Gruneisen pentru metalele tipice (0,06—0,08).

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 49—52

E. PINCOVSCHI, I. MAXIM

CU PRIVIRE LA DEZARSENIEREA PIRITELOR

Arsenul se găseşte în pirite sub formă de sulfo-arseniuri, arseniuri şi sulfuri. În procesul prăjirii piritelor, aceşti compuşi se oxidează la trioxid de arsen volatil care în prezenţa oxidului feric poate trece, în anumite condiţii, în arseniat de fier nevolatil.

Rezultatele obţinute arată că în cazul prăjirii piritelor în strat fluidizat, formarea arseniatului de fier poate fi evitată fie prin realizarea unei atmosfere practic lipsite de oxigen, fie prin conducerea procesului la o temperatură superioară domeniului de stabilitate a arseniatului de fier.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 53—66

E. PINCOVSCHI, ANA ZAHARIA

DISPOZITIV PENTRU STUDIUL CINETICII PROCESELOR HETEROGENE DE TIPUL SOLID-GAZ

Reacţiile heterogene de tipul solid-gaz se caracterizează în general prin aceea că unul din produşii de reacţie finali se află în faza gazoasă. Acest lucru face posibilă caracterizarea cineticii globale a procesului pe baza evoluţiei componentului gazos, care permite determinarea atît a variaţiei randamentului (η), cît şi a vitezei de reacţie $\left(\frac{dC}{dH}\right)$, în funcţie de timp ($\tau$).

În cazul proceselor care decurg într-un interval de timp relativ scurt (de ordinul secundelor sau zecilor de secunde), procedeele discontinue devin inutilizabile pentru determinarea curbelor cinetice. În acest scop autorii propun un dispozitiv care permite înregistrarea simultană şi continuă a ambelor curbe. Dispozitivul este format dintr-un traductor de conductivitate electrică pentru înregistrarea randamentului (curba integrală) şi un traductor de conductivitate termică pentru înregistrarea vitezei de reacţie (curba diferenţială).

Dispozitivul realizat are o construcţie relativ simplă şi robustă, permiţînd efectuarea determinărilor în serie.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 67—77

V. A. MCEDLIŞVILI, S. M. MIKIAŞVILI

INFLUENŢA SUPERFICIALĂ A TOPITURILOR DE OXIZI ASUPRA PROCESELOR DE DEZOXIDARE A OŢELULUI

Scopul prezentei lucrări este să determine adeziunea fierului lichid relativ pur şi cu un conţinut de 0,023% oxigen, şi a oţelurilor faţă de compuşi duri din sistemul binar $Al_2O_3 - SiO_2$ şi faţă de incluziunile de oxizi, care se formează în sistem la dezoxidare cu aliaje de siliciu, aluminiu şi mangan. Se face de asemenea încercarea de a determina tensiunea interfazică la limita metalului cu aceste faze şi de a aprecia calitativ capacitatea de îndepărtare din oţel a produselor reacţiilor de dezoxidare în legătură cu proprietăţile lor superficiale.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 79—87

I. HUBER-PANU

ASUPRA CINETICII FLOTAŢIEI CU AER DEGAJAT DIN SOLUŢIE

Se stabilesc ecuaţiile extracţiei de substanţă utilă şi vitezei de flotaţie în funcţie de timp pentru flotaţia cu aer degajat din soluţie. Folosind aceste ecuaţii şi rezultatele experienţelor executate se constată, printre altele, că viteza de flotaţie cu aer degajat din soluţie e mai mare decît viteza flotaţiei obişnuite şi că raportul dintre aceste viteze are o valoare foarte ridicată în cazul materialelor foarte fine, ceea ce arată că pentru tratarea acestor materiale flotaţia cu aer degajat din soluţie prezintă un deosebit interes.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 89—103

ANATOLIE PAVEL BODIU

INFLUENŢA pH-ULUI ASUPRA CINETICII DIZOLVĂRII Au ÎN SOLUŢII DE CIANURĂ

Studiul naturii redox a reacţiei lui Bodlaender dă posibilitatea să se constate că la procesul de dizolvare a aurului în soluţii de cianură în egală măsură participă metalul, ionii de CN^- şi oxigenul activ (acceptor de electroni).

Asupra celor doi factori ce determină desfăşurarea reacţiei (cianura activă şi oxigenul activ), pH-ul mediului are o acţiune contradictorie. În timp ce ridicarea pH-ului manifestă o acţiune defavorabilă asupra concentraţiei oxigenului activ, ea are o acţiune favorabilă asupra concentraţiei cianurii active.

Existenţa valorilor limită ale concentraţiilor celor doi factori de influenţă presupune necesitatea găsirii unei valori limită şi pentru pH-ul mediului.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 105—123

O. BOLGIU, A. DUMITRESCU

MODIFICĂRILE SULFURILOR DE FIER ŞI ALE CALCOPIRITEI ÎN TIMPUL ÎNCĂLZIRII LOR ŞI POSIBILITĂŢI DE A STABILI UNELE CORELAŢII CU DILATAŢIA METALELOR CORESPUNZĂTOARE

Se tratează curbele de dilataţie globală ale sulfurilor de fier şi calcopiritei. Se constată că temperaturile de transformare ale sulfurilor coincid cu cele de schimbare a coeficienţilor de dilataţie reticulată sau globală ai fierului sau cuprului. Se deduce că temperaturile de transformare sînt legate de atomi metalici, care determină schimbările de structură. Este semnalată apariţia pirotinei ca fază intermediară în procesul de oxidare a calcopiritei.

Se confirmă că în oxidarea sulfurilor oxizii se formează primar iar sulfaţii iau naştere, în anumite condiţii, secundar pe seama oxizilor.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 125—136

N. PASCU, R. RIPAN, F. BUŢURCĂ

DETERMINAREA TIMPULUI DE SFĂRÎMARE ŞI DE FLOTARE A MINEREULUI AURIFER DE LA ROŞIA MONTANĂ, A REPARTIŢIEI AURULUI ÎN MASA DE TULBUREALĂ ŞI A PIERDERILOR DE AUR ÎN STERIL FINAL CU AJUTORUL AURULUI RADIOACTIV 198

Cu ajutorul aurului radioactiv 198, s-a marcat fluxul tehnologic al uzinei de preparare a minereului aurifer, determinîndu-se radiometric pe probele recoltate următorii parametrii: timpul de măcinare, viteza de trecere a minereului prin moară şi clasor, timpul de flotare, repartiţia aurului în masa de tulbureală şi pierderile de aur în steril final.

St. cerc metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 155—165

AL. BRANISKI

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC ÎN INFRAROŞU AL HIDRATĂRII ALUMINAŢILOR MONOCALCIC, MONOSTRONŢIC ŞI MONOBARIC ŞI A CIMENTURILOR SILICATICE DE CALCIU, STRONŢIU ŞI BARIU

După o scurtă introducere în problema cercetărilor paralele asupra cimenturilor alcalino-pămîntoase şi a constituenţilor lor, se arată valoroasa contribuţie adusă de curînd în chimia cimenturilor de cercetările spectroscopice în infraroşu.

Se realizează şi se interpretează 24 de spectre în infraroşu asupra aluminaţilor monocalcic, monostronţic şi monobaric şi trei cimenturi silicatice alcalino-pămîntoase, înainte şi după hidratare (timp de o oră, 1 zi şi 7 zile, respectiv 28 zile).

Din progresivele fenomene de legare a apei şi a evoluţiei continue a carbonatării aluminaţilor monobazici alcalino-pămîntoşi şi cimenturilor silicatice de calciu, stronţiu şi bariu, se trag importante concluzii asupra întăririi cimenturilor.

St. cerc. metalurg., Tom. 10, Nr. 1, 1965, p. 137—153

MAGYAR ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Revista „Studii şi cercetări de metalurgie" publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde şi rubricile: referate, discuţii, recenzii, informaţii şi altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări ştiinţifice şi tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTOR

1. Structura lucrării:

a) *Introducerea* va situa lucrarea pe fondul cunoştinţelor actuale, va desemna obiectivele şi indica metodele utilizate;

b) *Tratarea* (despărţită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală), va preciza premisele, ipotezele, simplificările adoptate şi va discuta rezultatele, erorile, posibilităţile şi comoditatea aplicării, deducerilor matematice;

c) *Concluziile* vor sintetiza rezultatele obţinute, limita lor de valabilitate şi aplicaţiile posibile;

d) *Bibliografia* după standardele în vigoare;

2. Forma lucrării:

a) Lucrările se predau în 4 exemplare dactilografiate la 2 rînduri (2 000 semne de pagină), inclusiv exemplarul original fără corecturi, intervenţii.

b) Figurile pe calc un exemplar, pe hîrtie ozalid 2 exemplare;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internaţională;

d) Volumul lucrării circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacţie: Timişoara, B-dul Mihai Viteazul 24.

1965 JUL 14.

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

A. CĂLUȘARU. **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 1962, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

D. DAMSKER, **Principii și mijloace noi de automatizare a acționărilor electrice**, 1964, 439 p., 24,50 lei.

SUZANA GÎDEA, MARIUS PROTOPOPESCU, DOLPHI DRIMER, **Metalurgia fizică a semiconductorilor**, 1963, 501 p. + 3 pl., 31 lei.

VASILE MARCU, **Metalizarea prin pulverizare**, 1963, 340 p., 21 lei.

TRAIAN SĂLĂGEAN, **Fenomenele fizice și metalurgice la sudarea cu arcul electric a oțelurilor**, 1963, 219 p., 12,10 lei.

AUREL BELEȘ, MIRCEA SOARE, **Paraboloidul eliptic și hiperbolic în construcții**, 1964, 623 p. + 2 pl., 33 lei.

V. PIMSNER, C. A. VASILESCU, G. A. RĂDULESCU, **Energetica turbomotoarelor cu ardere internă**, 1964, 757 p. + 7 pl., 45 lei.

ST. CERC. METALURG. TOM. 10 Nr. 1 P. 1—192 BUCUREȘTI 1965

I. P. „Informația" — c. 156 | 43 834 | Lei 18.

F 1162

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 10, Nr. 2, 1965

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

COMITETUL DE REDACȚIE

Acad. ȘT. NĂDĂȘAN — *redactor responsabil;* prof. I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România — *redactor responsabil adjunct,* conf. L. BOLEANȚU, Timișoara, prof. AL. DOMȘA, Cluj, ing. A. IEREMIA, Reșița, prof. ȘT. MANTEA, București, prof. VL. POPOVICI, Timișoara, ing. D. PAVELESCU, București, ing. C. PANDELESCU, București, ing. M. RAȚIU, Timișoara, conf. TR. SĂLĂGEAN, Timișoara, ing. I. TRIPȘA, București, ing. D. POPOVICI — *secretar științific,* Timișoara.

Pentru a vă asigura colecția completă și primirea la timp a revistei reînnoiți abonamentul dv. pe anul 1966.

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la CARTIMEX, București, Căsuța poștală 134—135 sau la reprezentanții săi din străinătate.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: B-dul Mihai Viteazul 24 Timișoara

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

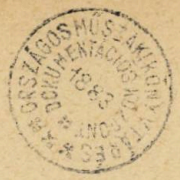
OROSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 10, Nr. 2, 1965

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

STUDII
ŞI CERCETĂRI DE
METALURGIE



SUMAR

PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE

Pag.

S. A. TĂTARU, Adsorbţia aurocianurii din soluţii industriale de către anioniţi 197
M. BADEA, Contribuţii la studiul procesului de preparare a nisipurilor cuarţoase prin metoda abraziunii 203
AL. BRANISKI, Refractaritatea şi sistemul periodic al elementelor 213

METALURGIE EXTRACTIVĂ

E. PINCOVSCHI, Determinarea evoluţiei fazelor solide în procesul oxidării sulfurilor metalelor grele 227
V. OLTEANU, Consideraţii asupra oxidabilităţii zgurilor din cuptoarele Martin bazice. 247

METALURGIE FIZICĂ

N. SASSU, Influenţa numărului de treceri la laminare asupra rezistenţei, plasticităţii, microstructurii şi structurii cristaline fine ale oţelurilor silicioase supuse tratamentului termomecanic la temperaturi superioare (TTMTS) 257

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

S. D. PONOMAREV, Probleme actuale de calcul al arcurilor elicoidale de întindere-compresiune 269
M. RAŢIU şi V. LAMBERT, Consideraţii asupra reproducerii scării de duritate Brinell 287
E. IOVIŢIU, O contribuţie la studiul influenţei cuprului asupra caracteristicilor mecanice ale oţelului OLC 35 301
A. CONSTANTINESCU şi N. LAŞCU-SIMION, Cercetări privind fragilitatea de fluaj a două oţeluri termostabile aliate cu crom 313

PROCESE METALURGICE ALE SUDĂRII

I. ČABELKA şi C. MILLION, Contribuţii la cunoaşterea cauzelor fisurării încetinite în zona de transformare a îmbinărilor sudate ale oţelurilor de înaltă rezistenţă 323
J. KOUTSKY şi V. PILOUS, Sudabilitatea metalurgică a oţelurilor cu 12 % Cr (modificate) şi a celor cu 13 % Cr (clasice) în stare turnată 333
M. HRELESCU, A. VAS, L. LIPOVAN şi F. BĂR, Contribuţii la studiul distrugerii prin cavitaţie a unor oţeluri obţinute prin aliere în arcul electric 347

RECENZII 359

ST. CERC. METALURG. TOM. 10 Nr. 2, p. 193–364, BUCUREŞTI, 1965

ADSORBŢIA AUROCIANURII DIN SOLUŢII INDUSTRIALE DE CĂTRE ANIONIŢI

DE

S. A. TĂTARU

Ministerul Minelor

Schimbătorii de ioni, a căror utilizare în hidrometalurgia uraniului s-a dovedit a fi deosebit de rentabilă şi de eficace, au fost încercaţi în repetate rînduri de către diverşi autori în condiţiile procesului de cianurare. Deşi în străinătate au fost obţinute o serie de patente pentru introducerea răşinilor schimbătoare de ioni în hidrometalurgia aurului [1] — [5], nu se cunoaşte pînă în prezent nici un caz în care să se utilizeze schimbul ionic pe răşini pentru extragerea aurului din minereuri pe scară industrială. În schimb, în instalaţiile mai mici, de exemplu cele pentru aurirea prin galvanizare din soluţii de cianură, schimbătorii de ioni au căpătat deja o largă răspîndire [6] — [8]. Există de asemenea instalaţii semiindustriale de extracţie a aurului din soluţiile de la cianurare cu ajutorul acestui procedeu.

Lucrarea de faţă s-a efectuat în scopul determinării posibilităţilor adsorbţiei aurului de către schimbători de ioni din soluţiile industriale de cianură.

Minereul supus experimentării reprezintă reziduurile aurifere ale unei instalaţii industriale de flotaţie care în mod curent sînt prelucrate prin cianurare (proba de 100 kg culeasă la 18—20 octombrie 1960).

Întrucît în timpul flotaţiei majoritatea elementelor halcofile au trecut în concentratul colectiv, proba de minereu supusă cianurării a avut un conţinut redus de elemente însoţitoare. În urma cianurării minereului timp de 6 ore în tancuri de laborator cu agitare mecanică $V = 100$ l, la raportul $S : L = 1 : 1{,}5$, cu soluţii 0,06 % NaCN şi 0,05 % CaO, a fost obţinută după filtrare o soluţie conţinînd :

Cu	— 0,053 g/l	NaCN	— 0,034 %
Fe	— 0,0178 g/l	CaO	— 0,0154 %
Zn	— lipsă	As	— lipsă
Al	— lipsă	Au	— 4 g/m³
SiO_2	— 0,007 g/l	Ag	— 0,8 g/m³

Publicat şi în „Rev. roum. sci. techn.—Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 197—201, Bucureşti, 1965.

Alegerea unei răşini avînd capacitatea şi cinetica de adsorbţie optimă s-a făcut prin contactarea în condiţii statice a 400 ml soluţie cu cîte 0,45 cm^3 răşină uscată la aer, într-un agitator cu flacoane $n = 60$ rot/min, după metodica descrisă anterior [9].

Durata contactării : 2 ore pentru fiecare stadiu.

Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Adsorbţia aurului din soluţiile de la cianurare pe diferiţi ioniţi în condiţii statice

Nr. crt.	Denumirea anionitului	Conţinutul de Au în soluţie după fiecare contact (mg/l)					Capacitate (kg/m^3)
		iniţial	I	II	III	IV	
1	AE – IA	6,0	4,2	5,8	6,6	6,2	1,77
2	Dowex – 2	6,0	2,2	4,4	5,8	6,0	5,0
3	Wofatit L–150	6,0	4,8	5,6	6,4	—	1,42
4	AMP	6,0	2,0	4,4	5,4	5,9	6,8
5	AV–17	6,0	2,0	3,5	4,4	5,8	7,44
6	Amberlite IRA–400	6,0	2,0	3,8	4,4	6,0	7,0
7	Zerolit G	6,0	3,6	5,0	5,8	—	3,2
8	Zerolit FF	6,0	2,8	5,2	6,0	—	3,58
9	AN – 18	6,0	3,2	4,0	4,4	5,8	5,9
10	EDE – 10 P	6,0	2,6	4,2	5,6	6,0	5,0

Aşa cum reiese din tabelă, proprietăţile optime în ceea ce priveşte capacitatea şi cinetica sorbţiei aurului le au anioniţii puternic alcalini AV–17(6% divinilbenzol) şi Amberlite IRA–400 (8% divinilbenzol). Din această cauză, ele au şi fost alese pentru continuarea experienţelor. Trebuie remarcat că, deşi unii autori observă o selectivitate mai mare faţă de aurocianură, pentru anioniţii slab alcalini [4], [6], în cazul dat, s-a considerat mai avantajos să se folosească anioniţii puternic alcalini, care, deşi sînt mai puţin selectivi, au o capacitate de adsorbţie mai mare, permiţînd să se regenereze ulterior cianura.

Soluţia obţinută în urma cianurării a fost contactată în condiţii dinamice cu anionitul AV–17 (6% divinilbenzol), fiind trecută, cu viteza de 3 ml/min, printr-o coloană conţinînd 3 cm^3 răşină AV–17. După fiecare 100 min au fost culese probe din efluent, cîte 300 ml, în care s-a determinat conţinutul de aur, argint, cupru, fier, cianură şi alcalii. În total, peste patul fix de răşină a fost filtrată o cantitate de 9,9 l de soluţie, urmărindu-se atît saturarea ei cu elemente preţioase, cît şi comportarea celorlalţi anioni.

Aşa cum reiese din tabelă, străpungerea şi saturarea coloanei de răşină cu diferiţi ioni au loc după filtrarea unor volume variabile de soluţie iniţială. Acest lucru se datoreşte în primul rînd caracteristicilor chimice ale soluţiei obţinute în urma cianurării minereului dat, în parti-

cular concentrațiilor diverse a ionilor din soluție, și nu permite enunțarea unor concluzii de ordin general. În cazul particular al soluțiilor obținute prin cianurarea minereurilor date, așa cum se poate observa în tabela nr. 2, cuprocianura saturează rășina după filtrarea unui volum de soluție

Tabela 2

Saturarea anionitului AV—17 (6% dvb) cu soluții industriale de aurocianură în condiții dinamice

Efluent l	Conținutul diferiților ioni în efluent						
	CN g/l	OH^- g/l	Au+Ag, mg/l	Au mg/l	Ag mg/l	Cu g/l	Fe g/l.
0,3	0,004	0,007	0,06	0,04	0,02	0,003	0,0039
0,6	0,008	0,0084	0,06	0,04	0,02	0,003	0,0044
0,9	0,011	0,007	0,06	0,04	0,02	0,0055	0,0052
1,2	0,017	0,007	0,12	0,07	0,05	0,0087	0,0056
1,5	0,03	0,0084	0,20	0,12	0,08	0,0132	0,0067
1,8	0,036	0,0154	0,29	0,20	0,09	0,054	0,0080
2,1	0,038	0,0225	0,24	0,20	0,04	0,057	0,0089
2,4	0,034	0,024	0,38	0,28	0,10	0,059	0,010
2,7	0,032	0,024	0,34	0,26	0,08	0,061	0,0104
3,0	0,032	0,022	0,34	0,26	0,08	0,062	0,0115
3,3	0,034	0,0154	0,36	0,26	0,10	0,068	0,0139
3,6	0,032	0,0190	0,38	0,28	0,10	0,074	0,0145
3,9	0,034	0,021	0,40	0,30	0,10	0,074	0,0167
4,2	0,034	0,0225	0,44	0,36	0,08	0,08	0,0178
4,5	0,034	0,021	0,40	0,32	0,08	0,08	0,0182
4,8	0,030	0,0225	0,44	0,34	0,10	0,078	0,0193
5,1	0,030	0,0225	0,44	0,36	0,08	0,074	0,0193
5,4	0,038	0,0196	0,44	0,40	0,04	0,071	0,0223
5,7	0,034	0,0168	0,46	0,40	0,04	0,068	0,0234
6,0	0,036	0,0168	0,48	0,40	0,08	0,068	0,0178
6,3	0,036	0,0186	0,38	0,30	0,08	0,066	0,0178
6,6	0,038	0,0056	0,46	0,40	0,06	0,055	0,0178
6,9	0,042	0,0042	0,50	0,40	0,10	0,055	0,0178
7,2	0,046	0,007	0,52	0,40	0,12	0,055	0,0178
7,5	0,05	0,0196	0,52	0,40	0,12	0,055	0,0178
7,8	0,052	0,0084	0,46	0,36	0,10	0,055	0,0178
8,1	0,052	0,0112	0,50	0,44	0,06	0,055	0,0178
8,4	0,050	0,014	0,50	0,44	0,06	0,055	0,0178
8,7	0,050	0,012	0,52	0,42	0,10	0,055	0,0178
9,0	0,050	0,016	0,52	0,40	0,12	0,054	0,0178
9,3	0,050	0,020	0,50	0,40	0,12	0,054	0,0178
9,6	0,050	0,0112	0,50	0,36	0,14	0,054	0,0178
9,9	0,052	0,014	0,50	0,42	0,08	0,055	0,0178

egal cu 600 de volume de rășină, după care are loc un proces de îndepărtare a ei de pe rășină, fiind înlocuită, probabil, cu cianură complexă de aur și de argint. Ionul CN^-, care saturează rășina după filtrarea a 5,4 l de soluție, este de asemenea scos de pe rășină, fenomen care cauzează creșterea concentrației sale în efluent (vezi tabela 2).

În limita preciziei analizelor, se poate spune că fierul este de asemenea parțial eliminat de pe rășină de către aurocianură, după care concentrația lui în efluent rămîne constantă, și anume egală cu concentrația în soluție inițială.

În urma filtrării întregii cantităţi de soluţie peste coloana de răşină (3 300 de volume de soluţie la un volum de răşină), în anionit au fost cumulate următoarele cantităţi de metale însoţitoare şi cianură : aur 5,54 mg/g, sau 0,03 mval/g ; cupru 80 mg/g, sau 1,27 mval/g ; fier 34 mg/g, sau 0,62 mval/g ; ion CN^- 0,10 mg/g, sau 2,05 mval/g. Se poate observa cota-parte redusă a elementelor utile în răşina saturată.

Acest lucru se explică prin aceea că, în sistemul eterogen răşină-soluţie, reacţiile de schimb ionic nu decurg selectiv.

Astfel, metalele preţioase se adsorb de către răşină conform unor reacţii de tipul

$$\overline{RCl}^- + Au(CN)_2^- = \overline{RAu(CN)_2} + Cl^- \quad (1)$$

$$\overline{RCl} + Ag(CN)_2^- = \overline{RAg(CH)_2} + Cl^- \quad (2)$$

Concomitent vor fi adsorbite din soluţie şi elementele însoţitoare :

$$2\,\overline{RCl} + Cu(CN)_3^{2-} = \overline{R_2 Cu(CN)_3} + 2\,Cl^- \quad (3)$$

$$\overline{RCl} + Cu(CN)_2^- = \overline{R\,Cu(CN)_2} + Cl^- \quad (4)$$

$$4\,\overline{RCl} + Fe(CN)_6^{4-} = \overline{R_4 Fe(CN)_6} + 4\,Cl^- \quad (5)$$

Sub formă generală, reacţiile de adsorbţie a cianurilor complexe de către anionit se pot scrie sub forma următoare :

$$n\overline{RCl} + Me(CN)_i^{n-} = \overline{R_n Me(CN)_i} + nCl^-,$$

unde

n este valenţa anionului cianhidric complex, $n = 1 - 4$;

i — numărul coordonativ, $i = 2-6$.

În afara cianurilor complexe se mai adsorb de către anionit anionii comuni prezenţi în soluţie : ionul cianhidric, ionul hidroxil din alcaliile de protecţie şi tiocianura :

$$\overline{RCl} + CN^- = \overline{RCN} + Cl^- \quad (6)$$

$$\overline{RCl} + OH^- = \overline{ROH} + Cl^- \quad (7)$$

$$\overline{RCl} + CNS = \overline{RCNS} + Cl^-. \quad (8)$$

Trebuie menţionat că, în funcţie de caracteristicile răşinii şi ale soluţiilor, s-a observat în unele cazuri că reacţiile de mai sus se complică foarte probabil datorită unor fenomene secundare, ca, de exemplu, reducerea unor combinaţii în faza răşină, formarea de perechi ionice, eluţia unor anioni deja adsorbiţi de către alţi ioni din soluţie etc.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Gans, Deutsch. Pat., Nr. *19711* (1906).
2. H. Burrell, U.S.A. Pat., Nr. *2*—161.936 (1939).
3. F. C. Nachod, U.S.A. Pat., Nr. *2*. 371.119 (1945).
4. И. Н. Плаксин, М. С. Гирдасов, А. Б. Пашков, М. М. Иткина, Авт. свид. № 108.076.
5. А. Ю. Бейлин, А. И. Синельникова, И. Н. Плаксин, Авт. свид. СССР, № 129.333 (1960).
6. F. C. Nachod, J. Schubert, *Ion Exchange Technology*. Academic Press, 1956.
7. А. Б. Даванков, Авт. свид., 101.896 (1954).
8. *Применение ионообменных смол в промышленности*. Сборник статей. Общество по распространению научных знаний РСФСР, Москва, 1958.
9. S. Tătaru, St. cerc. metalurg., *1* (1964).

CONTRIBUŢII LA STUDIUL PROCESULUI DE PREPARARE A NISIPURILOR CUARŢOASE PRIN METODA ABRAZIUNII

DE

MIHAI BADEA

Institutul de cercetări şi proiectări în construcţii şi materiale de construcţii Bucureşti

CONSIDERAŢII GENERALE

Între principalele materii prime întrebuinţate în industria geamurilor şi a sticlei, cea mai mare pondere (70%) o are nisipul cuarţos. Datorită compoziţiei mineralogice necorespunzătoare, nisipurile reclamă uneori o preparare foarte complicată, întructît o serie de oxizi, ca Fe_2O_3, Fe O, Cr_2O_3, Co O, TiO_2, care formează impurităţile ce trebuie îndepărtate sînt de ordinul zecimilor şi chiar sutimilor de procente.

Necesitatea îndepărtării acestor oxizi, şi în special a oxizilor de fier, este impusă de condiţiile calitative pe care trebuie să le îndeplinească o sticlă de calitate superioară. De exemplu la un conţinut de 0,01% Fe_2O_3 transparenţa sticlei cu o grosime de 10 mm este de 91,5%, iar la o mărire a acestui conţinut pînă la 0,10%, transparenţa acesteia coboară sub 86% [3].

Astfel de nisipuri cu un procent de oxizi de fier aşa de scăzut nu se întîlnesc în natură decît foarte rar, din care cauză industria sticlei trebuie să caute cele mai eficiente metode de îmbunătăţire a calităţii nisipurilor cuarţoase, respectiv de reducere a conţinutului de Fe_2O_3, ca impuritate principală în masa acestora.

Specificul preparării nisipurilor este influenţat în cea mai mare măsură de caracterul mineralelor purtătoare de oxizi de fier şi de forma sub care acestea se găsesc în nisipuri. Astfel pot fi întîlnite nisipuri în care oxizii de fier se găsesc sub formă de particule separat dispersate de minerale grele (magnetit, hematit, titano-magnetit etc.), nisipuri în care oxizii de fier sînt legaţi cu impurităţi argiloase, nisipuri în care oxizii de fier se găsesc sub formă de peliculă de diferite grosimi care îmbracă parţial sau total granulele de cuarţ, nisipuri în care oxizii de fier se găsesc sub

Publicat şi în „Rev. roum. sci. techn.—Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 203—211, Bucureşti, 1965.

formă de incluziuni în granulele de cuarţ şi nisipuri în care oxizii de fier sînt asociaţi cu mineralele de feldspat [2], [3].

În majoritatea cazurilor, nisipurile cuarţoase exploatate în prezent conţin oxizi de fier mai ales sub formă de limonit (30—40% din toată cantitatea de Fe_2O_3), care îmbracă particulele de nisip ca o peliculă, fapt pentru care prepararea acestora întîmpină mari dificultăţi, deoarece prin metodele aplicate se elimină una sau maximum două grupe de impurităţi, cu menţinerea însă în concentrat, în toate cazurile, a particulelor îmbrăcate de pelicula de limonit.

Luînd în consideraţie toate aceste împrejurări şi mai ales faptul că oxizii de fier sub formă peliculară nu pot fi îndepărtaţi prin metode obişnuite de preparare luate independent, ne vom ocupa în cele ce urmează de metoda abraziunii, examinînd teoretic şi experimental influenta mai multor factori care intervin în procesul de abraziune, şi în special a factorilor chimici. Prin aplicarea acestei metode se urmăreşte obţinerea unor produse superioare în comparaţie cu rezultatele ce se obţin în condiţii obişnuite.

CONSIDERAŢII TEORETICE

Din termodinamică este cunoscut că adsorbţia pozitivă este însoţită de o scădere corespunzătoare a energiei libere la suprafaţa de separaţie [4], [5]. Pe această bază s-a putut presupune că rezistenţa superficială a particulelor de cuarţ îmbrăcate de pelicula de limonit poate fi micşorată prin adsorbţia la suprafaţa lor a unor substanţe tensoactive.

Neomogenitatea suprafeţelor granulelor de cuarţ (suprafaţa acoperită de un număr extrem de mare de fisuri cu dimensiuni microscopice) determină caracterul acţiunii reciproce a acestor substanţe cu particulele, ea constituind o cauză, pe de o parte, a importantei deosebiri dintre potenţialele de adsorbţie în fisuri şi pori, pe de altă parte a adsorbţiei sub influenţa forţelor Van der Waals în fisuri (valoare maximă) şi muchiile cristalelor (valoare minimă).

Procesul acţiunii reciproce dintre granulele minerale şi substanţele tensoactive conduce la hidratarea granulelor şi, ca urmare, la mărirea energiei de hidratarea a acestora pe măsura trecerii către ionii cu valenţe superioare.

Energia de hidratare a ionilor este în general caracterizată prin următoarea relaţie [1]:

$$H = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

în care

H este energie de hidratare,
e — sarcina ionilor,
r — raza ionică,
D — constanta dielectrică a mediului.

Micşorarea sau mărirea eficacităţii procesului de scădere a rezistenţei peliculei de Fe_2O_3 sub influenţa electroliţilor anorganici este legată de for-

marea straturilor de adsorbție a ionilor de electroliți la suprafața granulelor de cuarț. Formarea acestor straturi și schimbarea grosimii lor se produc în felul următor : moleculele, ionii sau atomii rețelei cristaline de la suprafața mineralului, pe baza forțelor moleculare libere, atrag moleculele de apă, hidratînd superficial particulele minerale. Această hidratare, fiind condiționată de natura moleculară a suprafeței mineralului dat, poate fi mărită pe baza adsorbției ionice de schimb. Ionii mai hidrofili ai electrolitului introdus în soluție pot în unele cazuri să facă schimb cu ionii de același semn, mai puțini hidrofili ai stratului superficial al particulei minerale, ceea ce mărește hidrofilia generală a suprafeței. O dată cu mărirea concentrației electrolitului din soluție, numărul ionilor de schimb care se adsorb la suprafața granulelor de cuarț se va mări și, în acest caz, în mod corespunzător hidratarea va crește și ea.

Pe de altă parte, ionii electroliților care se află în soluție pot fi adsorbiți la suprafața cuarțului cu formarea stratului dublu electric care apare la suprafața de separație a două faze în momentul în care unul din ioni se distribue neuniform în aceste faze. El constă de obicei dintr-un strat dens (stratul de adsorbție-imobil) legat de suprafața mineralului și stratul de difuziune (stratul imobil).

Potențialul electrocinetic „ξ" fiind întotdeauna legat de hidratarea suprafețelor, mărimea lui caracterizează această hidratare.

Pentru lămurirea influenței diferiților electroliți asupra schimbării rezistenței stratului superficial au fost efectuate cercetări experimentale de determinare a potențialului electrocinetic la suprafața granulelor de cuarț, al căror rezultat este arătat în figura 1.

Din curbele figurii 1 se poate observa că, la concentrații foarte mici ale electrolitului în soluție, stratul imobil de adsorbție este nesaturat, iar mărirea eoncentrației electrolitului în soluție provoacă adsorbția ionilor încărcați cu sarcini electrice de același semn cu ionii stratului de adsorbție și trecerea unei cantități corespunzătoare de contraioni din soluție în stratul de difuziune. Acest proces este urmat de mărirea potențialului electrocionetic la suprafața granulelor de nisip cuarțos și, după cum rezultă din figura 1, se produce în regiunea concentrațiilor mici.

Prin mărirea în continuare a concentrației electroliților în soluție pînă la 1,5% și pe măsura saturării stratului de adsorbție, o parte din contraionii din stratul de difuziune trece în stratul de adsorbție, iar stratul dublu electric prin aceasta se comprimă, ceea ce corespunde scăderii potențialului electrocinetic, producîndu-se, ca urmare, micșorarea energiei de hidratare.

Prin comprimarea stratului dublu electric, forțele electrice ale diferiților ioni de semne diferite sînt compensate în mare măsură de atracțiile reciproce și de aceea hidratarea ionilor se reduce.

Cele mai mari potențiale electrocinetice le-au dat clorurile metalice, a căror concentrație necesară este cu atît mai mică, cu cît este mai mare valența cationului.

Se poate presupune că electroliții anorganici cu valențe mai mari de 3 vor fi și mai eficace în procesul de preparare a nisipurilor cuarțoase prin metoda abraziunii.

Dintre electroliţii experimentaţi teoretic, $CaCl_2$ are un cost mai redus. Cu toate acestea, $AlCl_3$, deşi mai scump, este mai eficace, iar consumul lui, fiind mai scăzut decît ceilalţi electroliţi, are un efect mult mai pronunţat în micşorarea energiei de hidratare.

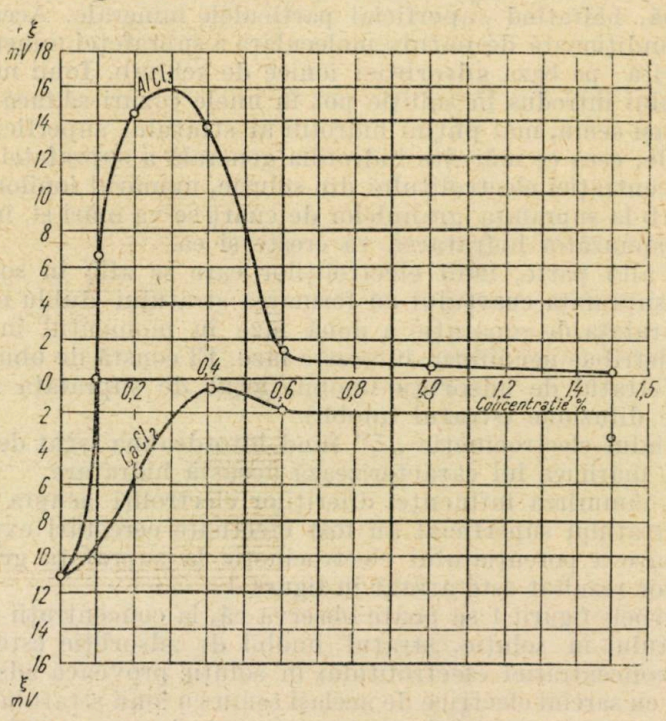


Fig. 1. — Curbele schimbării potenţialului electrocinetic la suprafaţa granulelor de cuarţ în funcţie de concentraţia electroliţilor în soluţie.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Cercetările experimentale au avut ca scop de a studia pe de o parte influenţa diferiţilor factori fizici (intensitatea agitării, timpul de agitare şi densitatea tulburelii), pe de altă parte influenţa adaosurilor de electroliţi asupra procesului de abraziune a nisipurilor cuarţoase.

Aparatura utilizată în cadrul cercetărilor a constat dintr-o celulă de flotaţie tip Mehanobr cu capacitatea de 1 000 cm^3 şi un nou aparat de abraziune construit după concepţie proprie cu capacitatea de 250 cm^3 (fig. 2), ambele cu posibilităţi de schimbare a vitezelor de agitare ale rotorului între 1 800 şi 3 000 rot/min.

Ca material s-a folosit nisipul de Văleni de Munte, cu un conţinut de 0,512 % Fe_2O_3 şi cu o granulaţie sub 1 mm. Oxidul de fier sub formă peliculară a reprezentat 30 %, restul de 70 % Fe_2O_3 fiind conţinut de impurităţile argiloase, minerale grele şi incluziuni.

a) *Studiul factorilor fizici* (intensitatea agitării, timpul de agitare și densitatea tulburelii) s-a efectuat prin schimbarea vitezelor de rotație ale rotorului în celula de flotație tip Mehanobr și prin mărirea curenților turbionari din tulbureală, prin utilizarea unui aparat de abraziune construit așa cum s-a arătat mai sus și caracterizat printr-o configurație a pereților astfel aleasă, încît să asigure o mărire a coeficientului de frecare dintre particulele minerale (fig. 2).

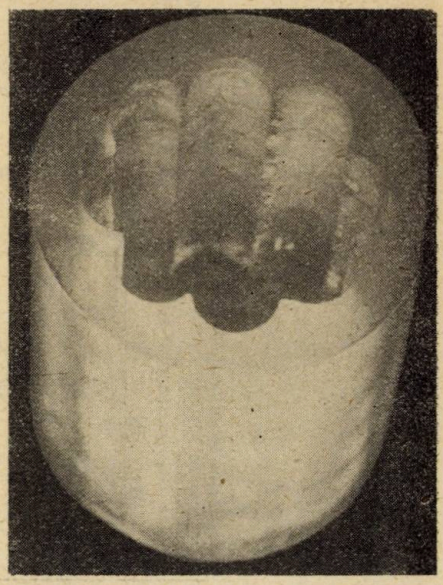


Fig. 2. — Noul tip de aparat folosit în abraziune.

Rezultatele experiențelor sînt prezentate în figurile 3,4,5 și 6.

Din figura 3 rezultă că, la mărirea vitezei de agitare pînă la 3 000 rot/minut, procesul de abraziune se îmbunătățește simțitor, avînd ca rezultat scăderea conținutului de Fe_2O_3 din concentrat de la 0,512 la 0,16 % (la un timp de abraziune de 30 min).

La viteze de agitație ale tulburelii relativ mici (1 800) rot/min) și la un timp de 15 min, abraziunea dă rezultate slabe, luînd în considerare conținutul de Fe_2O_3 din concentrat. În experiențele următoare s-a ales ca viteză optimă viteza de 3 000 rot/min. În ceea ce privește studiul densității tulburelii (fig. 4), se poate observa că mărirea conținutului de material solid în tulbureală de la 40 la 60 % (în greutate) are influență pozitivă asupra procesului de abraziune. Astfel, la un conținut de 50 % material solid în tulbureală, considerat ca optim, îi corespunde conținutul minim de Fe_2O_3 în concentrat.

Mărirea în continuare a densității tulburelii înrăutățește procesul de abraziune, ceea ce se explică prin faptul că, la densități foarte mari ale acesteia, coeficientul de frecare dintre particulele de cuarț se micșorează.

Tot din figura 4 reiese că densității de 50 % îi corespunde, pe lîngă cel mai mic conținut de Fe_2O_3 în concentrat, și extracțiile în greutate și de Fe_2O_3 în steril cele mai ridicate.

În ceea ce privește timpul de agitare al tulburelii (fig. 5), se poate constata că o dată cu mărirea acestuia crește și eficacitatea abraziunii. La un timp de agitare de 60 min, conținutul de oxid de fier din concentrat se reduce de la 0,512 la 0,162 % la o extracție de Fe_2O_3 în steril de 77 % (în celula de flotație).

Experiențele comparative efectuate în aceleași condiții în celula de flotație și în noul tip de aparat arată că la aceeași viteză de agitare (3 000 rot/min) se micșorează atît timpul de abraziune (de la 60 min în celula de flotație la 45 min în noul tip de aparat), cît și conținutul de

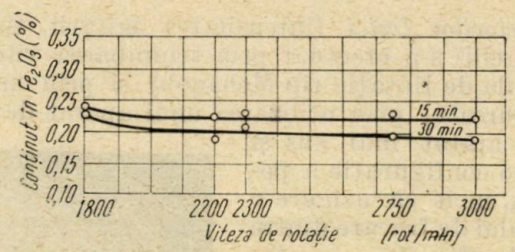


Fig. 3. — Influența vitezei de agitare a tulburelei asupra conținutului de Fe_2O_3 din concentrat în celula de flotație (timp de agitare : 15 și 30 min).

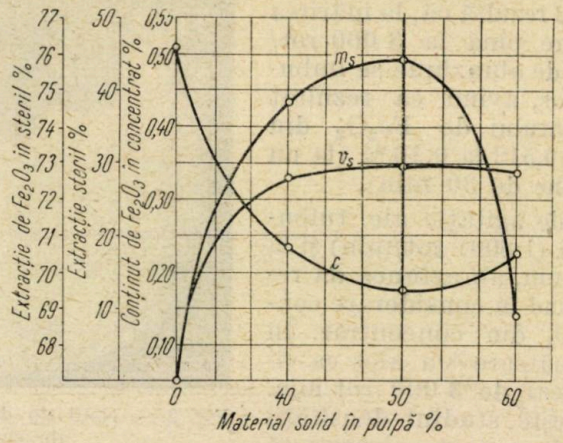


Fig. 4. — Influența densității tulburelei asupra îndepărtării peliculei de Fe_2O_3 în celula de flotație (timp de agitare — 30 min ; viteza de rotație — 3 000 rot/min).

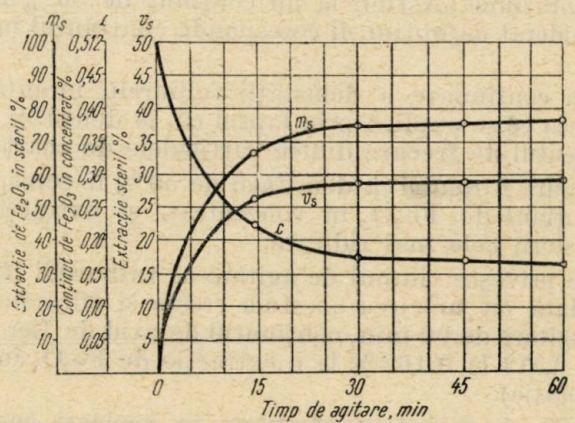


Fig. 5. — Influența timpului de agitare în procesul de abraziune efectuat în celula de flotație (conținut de material solid în tulbureală — 50 % ; viteza de rotație — 3 000 rot/min).

Fe_2O_3 din concentrat de la 0,512 la 0,152 %, extracția de Fe_2O_3 în steril fiind de 79,5 % (fig. 6).

b) *Studiul factorilor fizico-chimici.* Scopul acestei cercetări a fost studiul influenței soluțiilor de diferite substanțe chimice (electroliți anorganici) asupra accelerării procesului de abraziune al peliculei de Fe_2O_3 prin micșorarea rezistenței stratului superficial.

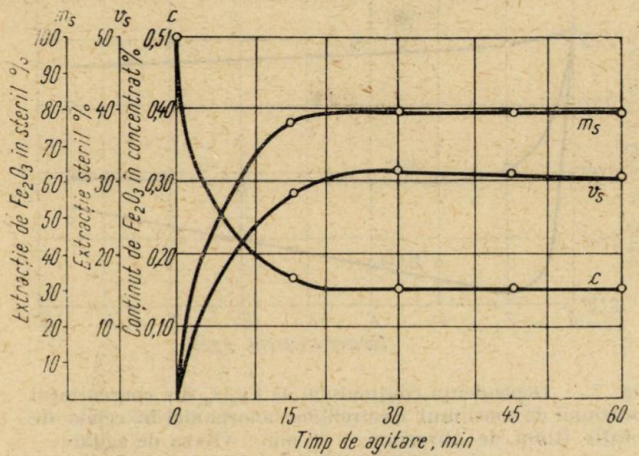


Fig. 6. — Influența timpului de agitare în procesul de abraziune efectuat în noul aparat căruia i s-a schimbat configurația pereților (conținut de material solid de tulbureală — 50 %; viteza de rotație — 3 000 rot/min).

Electroliții folosiți au fost Na_2CO_3, NaCl și $AlCl_3$, cu consumuri de 2 — 15 kg/t și la timpi de abraziune variind între 15 și 60 min.

Cercetările au arătat că o parte din acești electroliți, în condiții determinate, măresc viteza abraziunii, scurtînd timpul acestui proces de la 60 la 30 min în celula de flotație (fig. 7) și de la 45 min la 15 min în noul tip de aparat (fig. 8). În mod corespunzător, conținutul de Fe_2O_3 din concentrat scade și el de la 0,162 la 0,132 % în celula de flotație și de la 0,151 % la 0,132% în noul aparat.

Întrebuințarea NaCl și Na_2CO_3 a dat rezultate mai slabe în comparație cu $AlCl_3$, datorită eficacității slabe a electroliților mono și bivalenți. La un conținut de 50 % material solid în tulbureala și la un consum de 2kg/t $AlCl_3$, se obține un concentrat cu cel mai mic conținut de Fe_2O_3.

Studiul efectuat a confirmat că eficiența acestei metode depinde în mare măsură de consumul electroliților, de viteza și de timpul de agitare al tulburelii; la viteze aproximativ mici ale rotorului, eficacitatea tuturor electroliților experimentați a fost mică. Pe măsura măririi vitezei de rotație a rotorului și a timpului de abraziune pînă la limitele stabilite (fig. 3 și 5), crește și efectul acestor substanțe.

Menționăm că, din efectuarea experiențelor de abraziune, materialul obținut a fost supus unei operații de deșlamare, prin care s-a obținut un concentrat și un steril (șlam $< 0{,}06$ mm).

La compararea rezultatelor s-a avut în vedere conținutul de Fe_2O_3 din produse (a, b, c) determinat chimic, extracția de steril în greutate $v_s = \frac{B}{A}$ 100 %, cît și extracția de Fe_2O_3 în steril, $m_s = \frac{Bb}{Aa}$ 100 %, în care

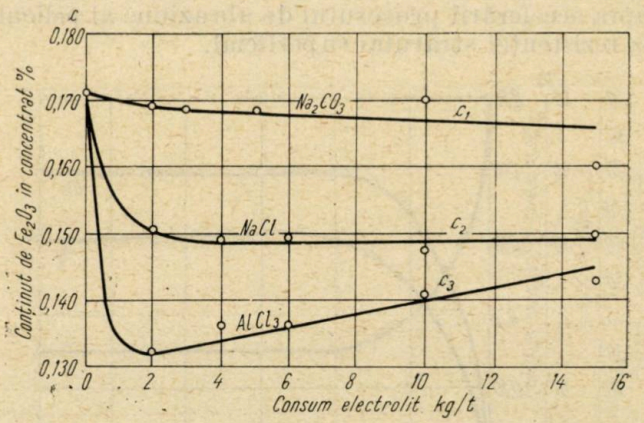


Fig. 7. — Dependența conținutului de Fe_2O_3 din concentratul abraziunii de consumul electroliților anorganici în celula de flotație (timp de abraziune — 30 min ; viteza de agitare — 3 000 rot/min).

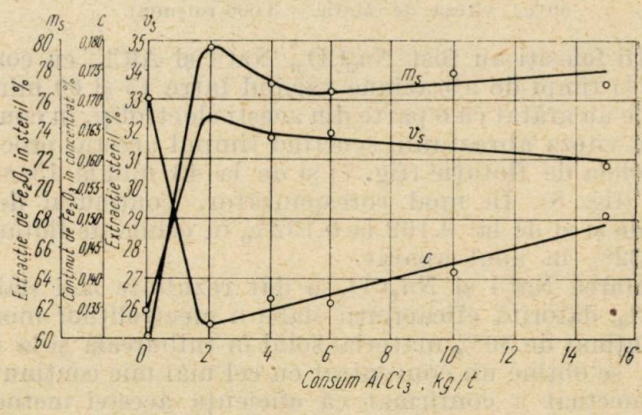


Fig. 8. — Dependența conținutului de Fe_2O_3 din concentrat de consumul de $AlCl_3$ în noul tip de aparat pentru abraziune (timp de agitare — 15 min ; viteza de rotație a rotorului — 3 000 rot/min ; conținut de material solid în tubureală — 50 %).

a, b, c, reprezintă conținutul de Fe_2O_3 al materialului brut, al sterilului și, respectiv, al concentratului, iar A, B, C greutățile materialului brut, ale sterilului și, respectiv, ale concentratului.

CONCLUZII

Cercetările teoretice și experimentale efectuate au arătat că mecanismul fizico-chimic al acțiunii electroliților anorganici în procesul de preparare al nisipului cuarțos prin metoda abraziunei este strîns legat de hidratarea suprafețelor granulelor de cuarț, ceea ce conduce la micșorarea rezistenței peliculei de oxid de fier și, ca urmare, la schimbarea condițiilor de abraziune dintre particulele aflate în tulbureală.

Eficacitatea îndepărtării peliculei de oxizi de fier de pe suprafața particulelor de cuarț este în strînsă legătură cu mărirea potențialului electrocinetic, care, caracterizînd gradul de hidratare al suprafețelor minerale, variază în funcție de valența și raza ionică a cationului electrolitului. O dată cu mărirea valenței cationului și micșorarea razei ionice, se mărește gradul de hidratare și, ca urmare, are loc o mărire a eficacității procesului de abraziune (reducerea conținutului de F_2O_3 din concentrat).

Efectul de îndepărtare al peliculei de oxizi de fier de pe suprafața particulelor de cuarț crește de asemenea cu mărirea concentrației electroliților în tulbureală pînă la o anumită limită. Mărirea în continuare a concentrației micșorează efectul arătat, deoarece se micșorează gradul de hidratare al suprafeței granulelor de cuarț ca urmare a micșorării mărimii potențialului electrocinetic (creșterea conținutului de Fe_2O_3 din concentrat).

Cercetările au scos în evidență că influența tuturor electroliților este strîns legată de intensitatea agitării tulburelii, doarece, la intensități mici de agitare, efectul acestora a fost relativ mic.

După gradul de îmbunătățire a calității concentratului, sărurile experimentate pot fi clasificate astfel (în ordinea creșterii eficacității): $Na_2CO_3 < NaCl < CaCl_2 < AlCl_3$.

Se poate astfel presupune că întrebuințarea electroliților cu valențe mai mari de 3 va duce la rezultate superioare în procesul de abraziune.

BIBLIOGRAFIE

1. В. И. Классен, В. А. Мокроусов, *Введение в теорию флотации*. Госгортехиздат, Москва, 1960.
2. В. А. Мейтина, *Улучшение качества стекольных песков методом флотооттирки*. Диссертационная работа, Москва, 1949.
3. И. Б. Шлаин, *Минеральное сырье для стекловарения*. Промстройиздат, Москва, 1955.
4. П. А. Ребиндер, Н. А. Калиновская, *Понижение прочности поверхностного слоя твердых тел при адсорбции поверхностноактивных веществ*. Журнал техн. физики, Москва, V, 7—8 (1953).
5. П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, *Понизители твердости в бурении*. Издательство Академии наук СССР, Москва, 1944.
6. М. Бадя, *Исследование обогатимости стекольных песков сложного состава — на примере песков месторождения Вэлень де Мунте*. Диссертационная работа, Москва, 1964.

REFRACTARITATEA ŞI SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

DE

AL. BRANISKI

1. INTRODUCERE

În tehnica modernă se folosesc materiale refractare în cantităţi crescînde atît pentru căptuşirea cuptoarelor din industria metalurgică, ceramică şi chimică, fabricarea creuzetelor, retortelor şi muflelor, cît şi pentru construirea generatoarelor de energie nucleară pentru scopuri paşnice [1], [2], a navelor şi a rachetelor cosmice, a turbinelor cu gaz, a motoarelor pentru avioane cu reacţie şi multe altele.

Caracteristicile esenţiale ale acestor materiale refractare sînt: 1) punct de fuziune cît mai ridicat, 2) coeficient de dilataţie termică cît mai redus, 3) rezistenţă la şocuri termice cît mai mare şi 4) rezistenţă cît mai mare la atacul gazelor de combustie a noilor combustibili speciali.

Elementul chimic cu punctul de fuziune cel mai înalt este carbonul. El se topeşte sub formă de grafit la 3 700, iar sub formă de diamant la 3 800°C. Compuşii chimici cu punctele de fuziune cele mai înalte sînt compuşii simplii: carbura de hafniu, HfC (3 890 °C) şi carbura de tantal, TaC (3 880°C), iar dintre compuşii binari: HfC.4TaC (3 940°C) şi ZrC.4TaC (3 930°C). Peste 4 000°C nu mai pot deci exista substanţe în fază solidă.

Uriaşul şi rapidul progres realizat recent în domeniul materialelor refractare a pus capăt empirismului care a domnit nestingherit atîtea milenii de-arîndul în ceramică. El a înlocuit treptat metodele clasice ale chimiei prin metode moderne, capabile să înlăture în foarte mare măsură existentele contradicţii.

Acum 34 de ani, Chesters [3] a arătat relaţia ce există între structura cristalină şi punctul de fuziune al materialelor refractare.

Interpretînd structurile cristaline ale materialelor refractare în termenii teoriei atomice moderne, Thielke [4] atrage atenţia asupra paralelismului dintre parametrii structurali şi diferitele caracteristici fizice,

Publicat şi în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 213—226, Bucureşti, 1965.

ca: punctul de fuziune, duritatea, dilatația termică, conductibilitatea electrică și altele.

Dezvoltînd în decursul ultimelor decenii foarte utile mijloace de cercetare în domeniul ceramicii, s-a ajuns, prin aplicarea rațională a cristalochimiei, la descoperirea de noi materiale refractare de calitate superioară și la prezicerea existenței și producerea a numeroși compuși chimici cu interesante proprietăți complexe.

2. DEFINIȚIA REFRACTARITĂȚII

Refractaritatea este proprietatea materialelor de a rezista la temperaturi înalte, peste 1 580°C, fără a se topi, înmuia sau sfărîma. Ea se exprimă prin temperatura la care începe înmuierea materialului supus la urcare uniformă și continuă a temperaturii.

Determinarea ei se face prin comparație cu temperatura de înmuiere a conurilor pirometrice etalon (trunchiuri de piramidă cu baza triunghiulară).

Prin refractaritate se înțelege temperatura la care vîrful conului-epruvetă atinge, sub influența temperaturii și a greutății proprii, prin deformare (înmuiere), placa de bază a conurilor. Temperatura care indică refractaritatea se exprimă în grade Celsius (de la 1 580 la 2 000°C) sau numărul conului pirometric etalon corespunzător (de la 26 la 42).

Refractaritatea unui material se crede că depinde în primul rînd de compoziția lui chimică și de structura cristalină și că ea este influențată numai în al doilea rînd de viteza de încălzire, mărimea particulelor, repartiția fondanților în masa refractarelor, felul arderii (oxidante sau reducătoare), porozitatea materialelor și altele.

Purtătorul proprietăților refractare ale materialelor ar fi totdeauna o specie de cristale greu fuzibile.

Diferitele cristale pot fi legate împreună prin concreștere sau cu ajutorul unei substanțe interstițiale, care conține de obicei toate impuritățile și apare sub formă sticloasă.

Refractaritatea depinde de cantitatea și de viscozitatea fazei lichide a materialului, existentă la temperatura înaltă respectivă, fiind de obicei *sub* punctul de topire al materialului.

Există însă și substanțe a căror topitură este atît de vîscoasă că posedă o stabilitate excepțională.

Punctul de înmuiere definit ca refractaritate se poate atunci ridica *deasupra* punctului de topire. În această categorie intră, înainte de toate, substanțele cu conținut mare de silice.

3. REFRACTARITATEA PRODUSELOR CERAMICE ȘI A METALELOR

La unele produse ceramice, refractaritatea poate depăși, după cum am arătat, punctul de topire. Ea este însă în genere cu 5—25% sub punctul de fuziune. La metale și la aliaje refractare, refractaritatea este

însă de obicei, cu 60 pînă la 70 % şi numai în cazuri cu totul excepţionale cu numai 30 pînă la 40 % sub punctul de topire.

Aceasta pentru că la metale şi la aliaje refractaritatea depinde, în primul rînd, nu atît de temperatura de topire, cît mai ales de alte proprietăţi fizico-chimice, ca oxidabilitatea, interacţiunea dintre metalele constituente, recristalizarea şi altele.

Silicaţii, oxizii, carburile, nitrurile, borurile şi siliciurile metalice au refractarităţi care ating 90—95 % din temperatura lor de topire. Temperatura lor de sinterizare este, după Kordes [5], în genere de 80—90 % din temperatura de fuziune. După G. Tammann, metalele încep însă a se suda împreună, prin sinterizare, la numai 30 % din temperatura lor de topire.

4. REFRACTARITATEA ŞI PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE MATERIALELOR

Refractaritatea materialelor depinde în primul rînd de compoziţia lor chimică. Într-o măsură mult mai redusă, ea mai este funcţie şi de o serie întreagă de proprietăţi fizice, ca, de exemplu, viscozitatea la temperaturi înalte, duritatea, porozitatea materialului şi altele.

Atunci cînd porozitatea creşte, scade refractaritatea aceluiaşi material.

Refractaritatea unui material creşte o dată cu eliminarea (volatilizarea) fondanţilor (Na_2O, K_2O, Fe_2O_3 etc.) la temperaturi înalte. Ea poate fi influenţată şi de modificările polimorfe (de exemplu transformarea tridimitului în cristobalit) atunci cînd acestea duc la schimbări bruşte ale conductibilităţii termice.

Refractaritatea mai depinde şi de viteza de încălzire, fiind, după Klug [6] şi Rieke [7], cu atît mai mare cu cît substanţa este încălzită mai repede.

Ea variază cu mărimea granulelor. În timp ce structura macrogranulară ridică, structura microgranulară coboară refractaritatea materialelor cu aceeaşi compoziţie chimică.

Refractaritatea mai este, în fine, şi funcţie de presiunea atmosferică şi atmosfera de ardere (oxidantă, neutră sau reducătoare) a cuptorului. Toate aceste influenţe fizice enumerate mai sus nu joacă însă un rol determinant asupra refractarităţii materialelor.

5. REFRACTARITATEA ŞI COMPOZIŢIA CHIMICĂ A MATERIALELOR

Acum aproape un secol a enunţat Richters [8] relaţia dintre punctul de topire şi compoziţia chimică a produselor ceramice.

Relaţia lui Richters a stat la baza interpretărilor refractarităţii argilelor mai bine de patru decenii, cînd Rieke [9] a arătat că fondanţii adăugaţi în cantităţi echivalente scad, din cauza eterogenităţii particulelor, punctul de topire în mod cu totul diferit, după cum diverşii constituenţi au fost în prealabil topiţi sau nu.

Compușii chimici puri au puncte de topire bine definite. Acestea pot fi coborîte prin adăugare de substanțe străine (impurități).

Materialele refractare obișnuite sînt însă *amestecuri* de diverși compuși chimici, și nu au, din această cauză, puncte de topire bine definite. Refractaritatea lor scade și prin adăugare de substanțe străine.

De relația dintre refractaritate și compoziția chimică s-au ocupat în trecut cercetători ca Nieuwenburg [10], Purdy [11], Salmang [12], Schuen [13] și alții.

Au fost stabilite de diferiți autori fel de fel de formule empirice pentru calculul refractarității din compoziția chimică. Astfel formula lui Nieuwenburg pentru calculul refractarității cărămizilor de silice :

$$\textit{Refractaritatea în conuri Seger} = 35 - 0{,}35\ MO,$$

în care MO reprezintă procentul de oxizi străini mono- și bivalenți, și formulele lui Schuen pentru calculul refractarității argilelor :

$$\textit{Refractaritatea în conuri Seger} = \frac{113 + Al_2O_3 - RO}{4{,}48}$$

și

$$\textit{Refractaritatea în grade Celsius} = \frac{360 + Al_2O_3 - RO}{0{,}228},$$

în care RO înseamnă procentul oxizilor fondanți, iar Al_2O_3 procentul aluminei, suma ($Al_2O_3 + SiO_2 + RO$) fiind egală cu 100.

S-a crezut multă vreme că, în aceleași condiții de presiune, granulometrie și viteză de încălzire, refractaritatea materialelor depinde în primul rînd de compoziția chimică. Astăzi se pretinde însă că refractaritatea materialelor ar depinde numai *indirect* de compoziția chimică și *direct* de felul legăturilor chimice.

Aceasta nu este însă exact, după cum voi arăta în cele ce urmează. Dovadă existența așa-numitelor [1]) „elemente chimice antirefractare" și „elemente chimice nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari". Este într-adevăr un fapt cert că, indiferent de felul legăturilor lor chimice (indiferent deci de electrovalență, covalență, legătură metalică etc.), compușii chimici în a căror constituție intră așa-numite „elemente chimice antirefractare", ca de exemplu cupru, argint, aur, mercur, clor, brom, arsen, antimon, telur etc., nu pot fi refractari.

Pe de altă parte, tot indiferent de felul legăturilor lor chimice compușii chimici în a căror constituție intră așa-numite „elemente chimice nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari", ca de exemplu oxigen, azot, siliciu, fosfor și sulf, pot fi refractari, cu toate că unele dintre aceste elemente, ca de exemplu oxigenul și azotul, prezintă ele înseși puncte de fuziune sub — 210°C.

[1]) Denumire dată de autorul prezentei lucrări

6. REFRACTARITATEA ȘI FELUL LEGĂTURILOR CHIMICE

S-a încercat în repetate rînduri să se explice refractaritatea cu ajutorul forțelor de legătură cu care sînt înlănțuiți în atomi, electronii de valență ai elementelor chimice, fără a putea însă stabili pe această cale imaginea fidelă a acestor valoroase proprietăți.

Se știe, că, atunci cînd se atinge punctul de topire a unui compus chimic, forțele de legătură cedează, iar rețeaua cristalină se desface. Pe de altă parte, atunci cînd se atinge limita superioară a refractarității unui amestec de compuși chimici, cazul materialelor refractare obișnuite, forțele de legătură slăbesc de asemenea foarte mult, iar rețelele cristaline ale constituenților amestecului încep a se prăbuși.

Cu cît atomii materialelor refractare sînt deci mai puternic legați între ei, cu atît este nevoie de temperaturi mai înalte pentru a provoca prăbușirea rețelei cristaline cu ajutorul căldurii (agitației termice).

După cum arată Evans [14] în tratatul său *Introducere în chimia cristalelor*, substanțele cu legături ionice (electrovalente) ar avea puncte de topire dintre cele mai înalte, în schimb substanțele cu legături atomice (covalente) și legături metalice ar avea puncte de fuziune foarte diferite.

Din această cauză, compușii chimici dotați numai cu legături ionice, ca MgO, ThO_2, BeO, CaO, ZrO_2, Al_2O_3 etc., ar avea refractaritatea atît de ridicată.

Materialele refractare obișnuite sînt însă substanțe cu legături mixte (ionice și atomice). Pe măsură ce în aceste substanțe cu legături mixte numărul legăturilor atomice crește, scade și punctul de topire, respectiv refractaritatea acestor substanțe.

Incontestabil că forțele de legătură dintre atomi (legăturile chimice) sînt pentru refractaritatea materialelor de o importanță deosebită. Ele nu joacă totuși pentru refractaritate un rol determinant.

7. REFRACTARITATEA – O PROPRIETATE PERIODICĂ A ELEMENTELOR CHIMICE ȘI COMPUȘILOR CHIMICI

Despre relațiile dintre proprietățile fizico-chimice ale siliciului și locul lui în sistemul periodic al elementelor s-a ocupat Antropoff [15] încă din 1926.

În anexatul tablou periodic al elementelor, se arată numărul de ordine și simbolul elementelor chimice, locul lor în sistem (grupa și perioada) și numărul electronilor în nivelul de energie periferic (dreapta) și anteperiferic (stînga), punctul de fuziune (în grade Celsius) al elementelor chimice refractare și domeniile elementelor chimice antirefractare și nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari.

Antirefractare sînt elementele chimice a căror prezență sub formă de atomi constituenți și nu ca impurități, în cantități foarte reduse, exclud posibilitatea formării compușilor chimici refractari. Elementele chimice

Perioada	Elemente chimice cu electronul 1, cel mai înalt — ultim — Grupa Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	O	IIIb	IVb
1	1 **H** 1							2 **He** 2		
2	3 **Li** 2 1	4 **Be** 2 2	5 **B** 2 300 2 3	6 **C** 3 700 2 4	7 **N** 2 5	8 **O** 2 6	9 **F** 2 7	10 **Ne** 2 8		
3	11 **Na** 8 1	12 **Mg** 8 2	13 **Al** 8 3	14 **Si** 8 4	15 **P** 8 5	16 **S** 8 6	17 **Cl** 8 7	18 **Ar** 8 8		
4	19 **K** 8 1	20 **Ca** 8 2							21 **Sc** 9 2	22 **Ti** 1 660 10 2
			31 **Ga** 18 3	32 **Ge** 18 4	33 **As** 18 5	34 **Se** 18 6	35 **Br** 18 7	36 **Kr** 18 8		
5	37 **Rb** 8 1	38 **Sr** 8 2							39 **Y** 9 2	40 **Zr** 1 845 10 2
			49 **In** 18 3	50 **Sn** 18 4	51 **Sb** 18 5	52 **Te** 18 6	53 **J** 18 7	54 **Xe** 18 8		
6	55 **Cs** 8 1	56 **Ba** 8 2							57 **La** 9 2	
										72 **Hf** 2 230 10 2
			81 **Tl** 18 3	82 **Pb** 18 4	83 **Bi** 18 5	84 **Po** 18 6	85 **At** 18 7	86 **Rn** 18 8		
7	87 **Fr** 8 1	88 **Ra** 8 2							89 **Ac** 9 2	90 **Th** 10 2

Elemente chimice: refractare, antirefractare și nerefractare, dar capabile

AL ELEMENTELOR

distinctiv în nivelul de energie

2. după cel mai înalt — penultim —								3. după cel penultim	
Grupa								Grupa	
Vb	VIb	VIIb	VIIIa	VIIIb	VIIIc	Ib	IIb	IIIb	VIb
23 **V** 1 735 11 2	24 **Cr** 1 860 13 1	25 **Mn** 13 2	26 **Fe** 14 2	27 **Co** 15 2	28 **Ni** 16 2	29 **Cu** 18 1	30 **Zn** 18 2		
41 **Nb** 2 468 12 1	42 **Mo** 2 620 13 1	43 **Tc** 2 300 14 1	44 **Ru** 2 250 15 1	45 **Rh** 1 960 16 1	46 **Pd** 18 0	47 **Ag** 18 1	48 **Cd** 18 2		
								58...71 lantanide 9 2	
73 **Ta** 2 996 11 2	74 **W** 3 410 12 2	75 **Re** 3 180 13 2	76 **Os** 3 000 14 2	77 **Ir** 2 410 15 2	78 **Pt** 1 769 16 2	79 **Au** 18 1	80 **Hg** 18 2		
91 **Pa** 11 2	92 **U** 12 2								93...95 uranide 9 2
								96...103 curide 9 2	

să genereze cu metale compuși chimici refractari.

antirefractare ocupă locuri învecinate în tabloul periodic al elementelor și formează trei domenii distincte. Acestea sînt : un domeniu mic, cu H ca singur element ; un domeniu ceva mai mare, cu 4 elemente : Cu, Ag, Au și Hg, și un domeniu mare cu 20 de elemente : He, F, Ne, Cl, Ar, Ge, As, Se, Br, Kr, Sb, Te, J, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At și Rn.

Elementele chimice refractare ocupă de asemenea locuri învecinate în tabloul periodic al elementelor și formează trei domenii distincte. Acestea sînt: un domeniu mic, cu singurul semimetal refractar B ; un domeniu mic, cu singurul metaloid refractar C, și un domeniu mare, cu 16 metale refractare, elementele tranziționale : Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir și Pt.

Locuri învecinate în tabloul periodic al elementelor mai ocupă și elementele chimice nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari, formînd un singur domeniu de 5 elemente : semimetalul Si și metaloizii N, O, P și S.

Deoarece domeniile mari de elemente chimice se întind de fiecare dată asupra mai multor perioade și cuprind numai elementele anumitor grupe, rezultă din tabloul periodic al elementelor că refractaritatea elementelor chimice este o proprietate periodică a periferiilor electronice ale atomilor lor.

Diagrama „periodicității refractarității elementelor chimice și a volumului lor atomic" ne arată că există o strînsă legătură între refractaritatea și volumul atomic al elementelor chimice și că refractaritatea elementelor chimice este o funcție periodică a numerelor lor de ordine.

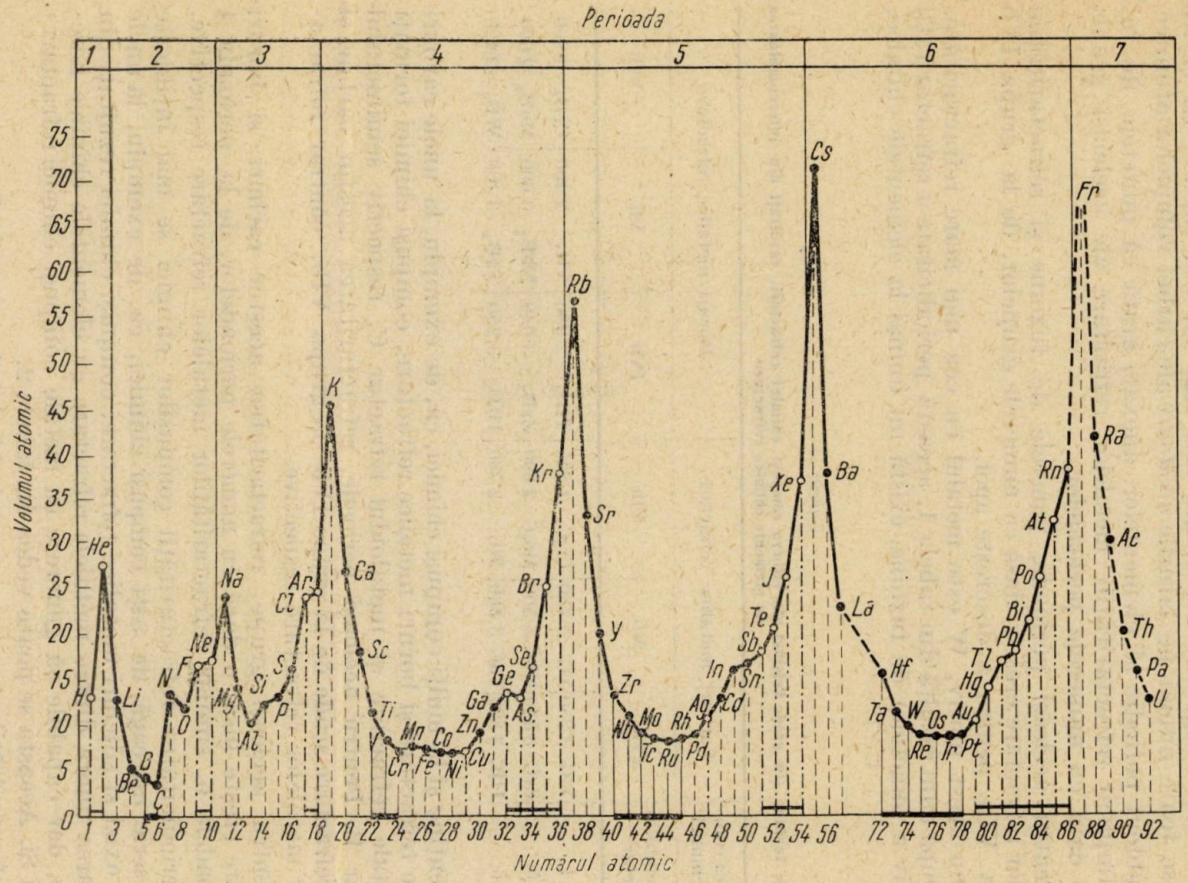
Refractaritatea elementelor chimice depinde deci de configurația lor electronică și este condiționată de structura atomică.

Curba volumelor atomice în funcție de numărul de ordine al elementelor chimice este, după cum vedem, o curbă periodic urcătoare și coborîtoare.

Pe ea au fost notate diferit elementele chimice refractare, nerefractare și antirefractare. Se vede că elementele chimice refractare : semimetalul refractar bor, B, metaloidul refractar carbon, C, și metalele refractare, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir și Pt, sînt elemente chimice cu volum atomic foarte mic. Ele se găsesc toate numai pe laturile *coborîtoare* ale curbei volumelor atomice.

Elementele chimice Th, Pa și U, din perioada 7 de pe ultima latură coborîtoare a curbei volumelor atomice, sînt elemente chimice radioactive (instabile). Pa și U nu sînt din acest motiv, cu toate că au structuri atomice asemănătoare cu acelea ale elementelor chimice refractare Ta și W, elemente chimice refractare ca Th. Ele pot, totuși, genera compuși chimici refractari sub formă de oxizi, boruri, carburi, nitruri, sulfuri etc.

Cu B, C și elementele nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari, N, O, Si, P și S pot forma compuși chimici refractari, în afara elementelor chimice refractare și celelalte elemente chimice amplasate pe laturile *coborîtoare* ale curbei volumelor atomice, și anume elementele chimice nerefractare : Be, Mg, Al, Ca, Sr, Y, Ba, La și lantanidele, Ra și Ac.



LEGENDA : Elemente chimice refractare ——— ; nerefractare = = = = ; şi antirefractare —·—·—

Periodicitatea refractarităţii elementelor chimice şi a volumului lor atomic.

Elementele chimice antirefractare H, He, F, Ne, Cl, Ar, Cu, Ge, As, Se, Br, Kr, Ag, Sb, Te, J, Xe, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At și Rn se găsesc toate numai pe laturile *urcătoare* ale curbei volumelor atomice.

Tabloul periodic al elementelor, anexat, arată că punctele de fuziune, implicit refractaritățile metalelor refractare ale aceleiași grupe, cresc o dată cu numerele perioadelor.

Pentru aceleași perioade, punctele de fuziune și refractaritățile metalelor refractare cresc o dată cu numerele grupelor, de la grupa IVb la grupa VIb, pentru a descrește apoi.

Din acest motiv, W este metalul cu cea mai mare refractaritate.

După cum rezultă din tabela 1, această periodicitate a refractarității respectiv a punctelor de fuziune, există nu numai la elementele chimice,

Tabela 1

Punctele de fuziune (în grade Celsius) ale cîtorva compuși chimici refractari, rezultați din intercombinarea de elemente chimice refractare

Denumirea compușilor chimici	Carburi metalice refractare			Boruri metalice refractare		
Grupa metalului refractar	IVb	Vb	VIb	IVb	Vb	VIb
Perioada 4	TiC 3 250	VC 2 830	Cr_3C_2 1 895	TiB_2 2 980	VB_2 2 400	CrB_2 1 900
Perioada 5	ZrC 3 530	NbC 3 500	Mo_2C 2 690	ZrB_2 3 040	NbB_2 3 000	MoB_2 2 000
Perioada 6	HfC 3 890	TaC 3 880	WC 2 780	HfB_2 3 250	TaB_2 3 100	WB_2 2 920

ci se menține și la mulți compuși chimici, ca, de exemplu, la unele carburi metalice refractare și boruri metalice refractare, compuși chimici formați din metale refractare și metaloidul refractar C, respectiv semimetalul refractar B. Pentru aceleași perioade, refractaritatea acestor carburi și boruri refractare scade de la grupa IVb la grupa VIb, contrar refractarităților metalelor refractare respective.

Pentru aceleași grupe, refractaritatea acestor carburi și boruri refractare crește însă, o dată cu numerele perioadelor, de la perioada 4 la perioadele 6, similar refractarităților metalelor refractare respective.

Periodicitatea refractarității compușilor chimici se mai întîlnește și la o serie întreagă de alți compuși chimici, ca, de exemplu, la unele nitruri, oxizi și siliciuri metalice refractare, compuși chimici rezultați din combinarea unora dintre metalele refractare cu elementele chimice nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari: N, O și Si. Aceasta se poate vedea din tabela 2.

Refractaritățile acestor compuși chimici descresc de la grupa IVb la grupa Vb, respectiv la grupa VIb, și cresc de la perioada 4 la perioada 6.

Există deci nu numai o periodicitate a refractarității elementelor chimice, ci și o periodicitate a refractarității compușilor chimici, după

Tabela 2

Punctele de fuziune (în grade Celsius) ale citorva compuşi chimici refractari rezultaţi din combinarea unor metale refractare cu metaloizii nerefractari nitrogenul şi oxigenul, respectiv cu semimetalul nerefractar siliciul

Denumirea compuşilor chimici	Nitruri metalice refractare				Oxizi metalici refractari		Siliciuri metalice refractare			
Grupa metalului refractar	IVb		Vb		IVb		Vb		VIb	
Perioada 4	TiN	2 900	VN	2 050	TiO_2	1 830	VSi_2	1 670	$CrSi_2$	1 590
Perioada 5	ZrN	2 950	NbN	2 730	ZrO_2	2 690	$NbSi_2$	2 050	$MoSi_2$	2 030
Perioada 6	HfN	3 300	TaN	3 090	HfO_2	2 810	$TaSi_2$	2 200	WSi_2	2 150

cum rezultă dintr-un mare număr de compuşi chimici de tipul carburilor, nitrurilor, oxizilor şi siliciurilor metalice refractare.

La majoritatea compuşilor chimici refractari binari, ternari, cuaternari şi polinari, periodicitatea refractarităţii compuşilor chimici este totuşi desfiinţată de influenţa anumitor legături chimice.

O fundamentare teoretică satisfăcătoare, unanim valabilă, a periodicităţii refractarităţii compuşilor chimici nu a putut fi găsită pînă în prezent.

Întrucît consider, după interpretarea şi valorificarea multor cercetări îndelungate, concepţiile despre refractaritatea materialelor descrise aici ca singurele corecte, am găsit necesar de a enunţa principiul refractarităţii şi cele şapte criterii ale refractarităţii în cele ce urmează.

8. PRINCIPIUL ŞI CRITERIILE REFRACTARITĂŢII

Principiul refractarităţii

Refractaritatea materialelor este o proprietate condiţionată de configuraţia învelişurilor electronice ale atomilor lor. Ea depinde de genul (felul) elementelor chimice constituente, respectiv de numărul şi de repartiţia electronilor în ultimele sau penultimele nivele de energie ale atomilor lor.

Refractaritatea materialelor se reflectă din această cauză în primul rînd asupra compoziţiei chimice şi este determinată de poziţia elementelor chimice constituente în sistemul periodic al elementelor.

I. *Criteriul periodicităţii refractarităţii*

Refractaritatea elementelor chimice este funcţie periodică a numărului lor de ordine. De periodicitatea refractarităţii şi structura atomică a elementelor chimice constituente depinde refractaritatea compuşilor chimici. Cu ajutorul lor pot fi prezise domeniile de existenţă a multor compuşi chimici refractari încă necunoscuţi şi descoperite noi materiale refractare.

II. *Criteriul genurilor (felurilor) de elemente chimice constituente*

Elementele chimice constituente ale materialelor refractare pot fi elemente chimice refractare sau nerefractare, nu însă elementele chimice antirefractare.

Elemente chimice antirefractare sînt elementele chimice a căror prezență exclude posibilitatea formării de compuși chimici refractari. Astfel de elemente chimice antirefractare și compușii lor chimici nu pot fi întîlnite în materialele refractare decît în cantități foarte mici, ca impurități coborîtoare de temperatură de topire, și trebuie evitați deci pe cît posibil.

Elemente chimice nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari, sînt elementele chimice a căror prezență promovează posibilitatea formării de compuși chimici refractari.

Elemente chimice *refractare* sînt elementele cu punctul de încovoiere al conurilor pirometrice *peste* 1580°C, iar elemente chimice *nerefractare sub* această cifră.

III. *Criteriul elementelor chimice antirefractare*

Există 25 de elemente chimice antirefractare : 9 metale, 4 semimetale și 12 metaloizi.

Metale antirefractare sînt elementele chimice Cu, Ag și Au din grupa Ib și elementele Sb, Hg, Tl, Pb, Bi și Po, din perioada 5 și 6, cu *18 electroni în penultimul* lor nivel de energie.

Semimetale antirefractare sînt elementele chimice Ge, As, Se și Te din perioada 4 și 5, de asemenea cu *18 electroni în penultimul* nivel de energie.

Metaloizi antirefractari sînt halogenii F, Cl, Br, J și At, elemente din grupa VIIa cu *7 electroni în ultimul* nivel de energie, gazele nobile Ne, Ar, Kr, Xe și Rn, elemente din grupa 0 cu *8 electroni în ultimul* nivel de energie, și elementele H și He din perioada întîi, cu numai *un singur*, respectiv, *doi electroni* înconjurători.

IV. *Criteriul elementelor chimice nerefractare, dar capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari*

Există numai 5 astfel de elemente chimice : 4 metaloizi și un semimetal.

Cei 4 metaloizi sînt elementele chimice N, O, P și S din grupa Va și VIa și perioadele 2 și 3, cu *5 sau 6 electroni în ultimul* nivel de energie. Semimetalul este Si, elementul chimic din grupa IVa și perioada 3, cu *4 electroni în ultimul* nivel de energie.

V. *Criteriul elementelor chimice refractare*

Există 18 elemente chimice refractare, și anume 16 metale, un semimetal și un metaloid.

Metale refractare sînt elementele chimice Ti, V, Cr din grupele IVb, Vb şi VIb şi perioada 4, cu *10 pînă la 13 electroni în penultimul* nivel de energie, şi elementele chimice Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir şi Pt din perioadele 5 şi 6, cu *10 pînă la 16 electroni în penultimul* nivel de energie, deci cu penultimul nivel de energie *incomplet* ocupat cu electroni.

Singurul semimetal refractar este B, elementul chimic din perioada 2, cu *3 electroni în ultimul* nivel de energie, iar singurul metaloid refractar C, elementul vecin din perioada 2, cu *4 electroni în ultimul* nivel de energie.

Elemente chimice nerefractare sînt celelalte elemente chimice neindicate aici, din perioadele 2 pînă la 7, cu excepţia elementului chimic Th, care este refractar şi totdeodată radioactiv.

VI. *Criteriul materialelor refractare*

Refractaritatea materialelor este determinată de următoarele trei genuri (feluri) de elemente chimice constituente :

1. Elemente chimice *refractare*, care formează totdeauna împreună compuşi chimici refractari.
2. Elemente chimice *nerefractare*, care pot forma împreună sau cu elemente chimice refractare compuşi chimici refractari, şi
3. Elemente chimice *antirefractare*, care exclud posibilitatea formării de compuşi chimici refractari cu alte elemente chimice.

Materiale refractare sînt deci în primul rînd compuşii chimici, formaţi exclusiv din elemente chimice *refractare* : metale cu metaloidul C (carburi metalice), metale cu semimetalul B (boruri metalice), metale cu metale (compuşi intermetalici, ca de exemplu W_2Re_3) şi compusul chimic format din semimetalul B cu metaloidul C (carbura de bor sau borura de carbon), inclusiv compuşii lor binari, ternari şi polinari, cît şi aliajele metalelor refractare.

Materiale refractare sînt, în al doilea rînd, compuşii chimici ai metaloidului *refractar* C, respectiv ai semimetalului refractar B, cu semimetalul *nerefractar* Si (carbura de siliciu şi borura de siliciu), cît şi compuşii semimetalului *refractar* B, respectiv ai semimetalului *nerefractar* Si, cu metaloidul N, nerefractar, dar capabil să genereze cu metale compuşi chimici refractari (nitrura de bor şi nitrura de siliciu) şi compusul chimic dintre semimetalul *nerefractar* Si şi metaloidul O, *nerefractar*, dar capabil să genereze cu metale compuşi chimici refractari (bioxidul de siliciu).

Materiale refractare *pot fi* în al treilea rînd :

1. Compuşii chimici dintre metalele *refractare* şi cele 5 elemente chimice *nerefractare*, dar capabile să genereze cu metale compuşi chimici refractari : N, O, Si, P şi S (nitruri, oxizi, siliciuri, fosfuri şi sulfuri metalice refractare), inclusiv compuşii lor binari, ternari şi polinari.
2. Compuşii chimici dintre metaloidul refractar C, respectiv semimetalul refractar B şi metale *nerefractare* (carburi metalice şi boruri metalice).

3. Compușii chimici dintre metale *nerefractare* și elementele chimice *nerefractare*, dar capabile să genereze cu metale compuși refractari : N, O, Si, P și S (nitruri, oxizi, siliciuri, fosfuri și sulfuri metalice), inclusiv compușii lor binari, ternari și polinari (silicați, aluminați, spineli, zirconați, titanați, fosfați etc.), cît și amestecurile lor, cu condiția ca aceștia să nu prezinte însușiri chimice opuse, care să ducă, în consecință, la reacționarea lor rapidă împreună. -

Contrar semimetalelor B și Si (capabile să genereze cu metale compuși chimici refractari), care formează împreună un compus chimic refractar : borura de siliciu, metaloizii C, N, O, P și S (capabili să genereze cu metale compuși chimici refractari) nu pot forma prin intercombinare (combinare între ei) compuși chimici refractari.

VII. *Criteriul influențelor modificatoare ale refractarității*

Porozitatea, mărimea particulelor, viteza de încălzire, viscozitatea fazei lichide și altele exercită anumite influențe modificatoare asupra refractarității materialelor. Acestea nu joacă însă un rol determinant asupra refractarității, deoarece refractaritatea depinde de genul (felul) elementelor chimice constituente (refractare, nerefractare sau antirefractare), respectiv de numărul și repartiția electronilor în ultimele sau penultimele nivele de energie ale atomilor lor și nu de felul legăturilor lor chimice.

BIBLIOGRAFIE

1. R. A. Jones, L. T. Fuszla, J. Amer. Ceramical Soc., **32**, 107 (1953).
2. R. F. Geller, Nucleonics, **7**, *4*, 3 (1950).
3. J. H. Chesters, Trans. Brit. Ceramical Soc., **29**, 169—176 (1930).
4. N. R. Thielke, J. Amer. Ceramical Soc., **33**, 304—309 (1950).
5. E. Kordes, *Z.* anorg. allg. Chem., **149**, 67—77 (1925).
6. J. Klug, Sprechsaal Keramik, Glas, Email, **59**, 21 (1926).
7. R. Rieke, Ber. dtsch. keramischen Ges., **9**, 78 (1928).
8. Richters, Ginglers polytechnisches Journal, **191**, 59 (1869).
9. R. Rieke, Sprechsaal Keramik, Glas, Email, **43**, 198 (1910).
10. C. J. van Nieuwenburg, Feuerfest, *4*, 139 și 156 (1928).
11. R. C. Purdy, Trans. Amer. Ceramical Soc., **13**, 139 (1928).
12. H. Salmang, Stahl und Eisen, **48**, 35 (1928).
13. W. Schuen, Tonindustrie-Zeitung, **50**, 794 (1926).
14. R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge, At the University Press, 18—38 (1952).
15. A. Antropoff, Z. Elektrochem., **32**, 423—428 (1926).

DETERMINAREA EVOLUȚIEI FAZELOR SOLIDE ÎN PROCESUL OXIDĂRII SULFURILOR METALELOR GRELE

DE

EUGEN PINCOVSCHI

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej"

Cunoașterea condițiilor în care apar și a modului în care evoluează diferitele faze solide în procesul oxidării sulfurilor prezintă o deosebită importanță teoretică și practică, întrucît, pe lîngă faptul că aduce noi date pentru lămurirea problemei mecanismului oxidării, contribuie la stabilirea condițiilor practice de lucru.

Problema succesiunii și interacțiunii dintre fazele solide care apar în procesul oxidării sulfurilor este insuficient lămurită. Acest lucru se datorește în special dificultăților legate de analiza fazică a produșilor solizi. Asemenea analize nu pot fi efectuate decît discontinuu, putînd astfel surprinde numai anumite momente ale procesului [1]—[13]. În afară de aceasta, analiza fazică a sistemelor solide cu mai mulți componenți este destul de laborioasă și susceptibilă de erori [14].

Prezenta lucrare își propune să studieze evoluția fazelor solide în procesul oxidării sulfurilor, folosind o metodă relativ simplă care elimină neajunsurile menționate și care permite totodată determinarea cantitativă și continuă a fazelor solide. Metoda constă în înregistrarea concomitentă și continuă a variației în timp a greutății fazei solide (TG) și a volumului fazei gazoase (TV). Pe baza datelor astfel obținute se stabilesc ecuații simple care permit reprezentarea diagramelor fazice. Pe aceste diagrame se poate citi compoziția fazică în orice moment al desfășurării procesului.

Dispozitivele folosite permit totodată înregistrarea concomitentă a efectelor termice ale procesului (DTA), precum și a vitezelor reacțiilor intermediare (DTG), permițînd astfel obținerea de date suplimentare în legătură cu desfășurarea procesului.

Dispozitivele folosite și modul de înregistrare a curbelor, TG, TV, DTA, DTG, au fost arătate în lucrările precedente [15], [16].

Menționăm că în literatură există numeroase lucrări în care se încearcă urmărirea continuă a evoluției procesului de oxidare a sulfurilor

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 227—246, București, 1965.

prin folosirea analizei termogravimetrice (*TG*) [17], [18] şi termodiferenţiale (*DTA*) [19], [20]. Pe baza informaţiilor astfel obţinute se trag însă concluzii cu caracter calitativ, scopul principal al lucrărilor fiind determinarea mecanismului procesului.

DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Au fost folosite pentru studiu cîteva din sulfurile naturale care intră în compoziţia concentratelor polimetalifere piritoase, şi anume covelina (CuS), blenda (ZnS), galena (PbS), pirita (FeS_2), precum şi sulfura de fier (FeS) rezultată în urma desulfurării piritei în mediu de argon purificat.

Oxidarea sulfurilor a fost urmărită în intervalele de temperaturi 25—900 şi 25—1 100°C, viteza de încălzire variind între 9 şi 11°C/min.

Probele au fost mojarate într-un mojar de agat, reţinîndu-se fracţiunea cuprinsă între 0,076 şi 0,1 mm.

Experienţele au fost efectuate în mediu de aer.

Oxidarea sulfurii de cupru (CuS)

Oxidarea sulfurii de cupru în aer este reprezentată în figura 1. Pe diagramă poate fi urmărită variaţia greutăţii fazei solide (*TG*), variaţia volumului de bioxid de sulf degajat (*TV*), precum şi variaţia efectelor termice (*DTA*) şi a vitezei reacţiilor intermediare (*DTG*) în funcţie de temperatură şi de timp.

Urmărirea simultană a variaţiei acestor curbe permite aprecierea evoluţiei sistemului în procesul oxidării. Astfel, curbele *TG*, *TV* şi *DTA* arată că pînă la aproximativ 240°C, în intervalul *OO'*, sulfura de cupru nu suferă nici o transformare. De la această temperatură, în intervalul *O'A*, are loc disocierea sulfurii cu degajare de sulf, pusă în evidenţă pe curba *TG* prin scăderea greutăţii. Această disociere decurge în două trepte, marcate pe curba *DTA* prin succesiunea picurilor endoterme *a* (270°C) şi *b* (300°C).

Rezultă că în intervalul *O'A* procesul global poate fi repezentat prin reacţia [1] :

$$2\ CuS \rightarrow Cu_2S + S. \qquad (1)\ A$$

Din punctul *A* (330°C), creşterea greutăţii pe diagrama *TG* indică formarea sulfatului de cupru. Curba *TV* arată că aproape concomitent cu formarea sulfatului are loc şi degajarea bioxidului de sulf, deci şi formarea oxidului de cupru. Aceasta constituie un indiciu sigur că în intervalul *AB* au loc concomitent mai multe reacţii. Curba *DTA* arată că în acest interval procesul global este puternic exoterm, atingînd viteza maximă la aproximativ 420°C (picul *c*).

[1]) Cercetările au arătat că disocierea sulfurii de cupru trece prin faza de digenit $Cu_{1,8}S$ [18].

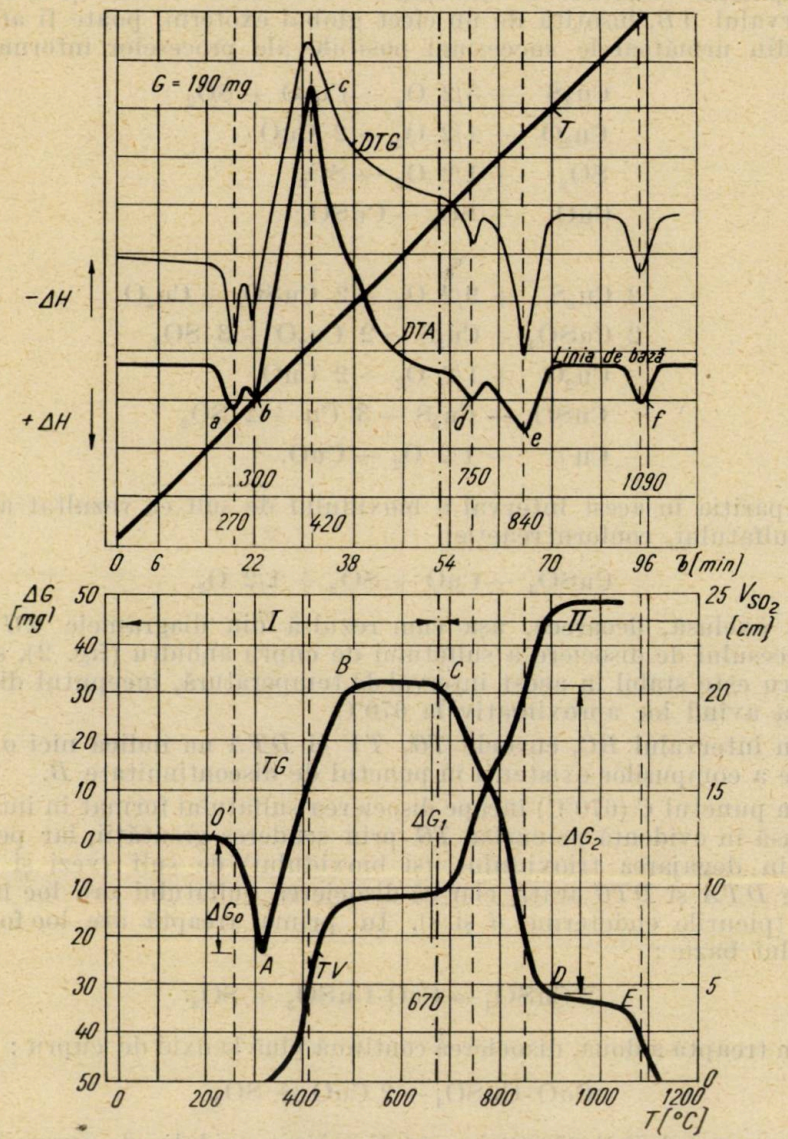


Fig. 1. — Oxidarea sulfurii de cupru, CuS.

I. Domeniul de stabilitate al sulfatului.

II. Domeniul de instabilitate al sulfatului.

Apariția simultană a sulfatului, a bioxidului de sulf și a oxidului în intervalul AB, însoțită de un efect global exoterm, poate fi atribuită uneia din următoarele succesiuni posibile ale proceselor intermediare :

$$Cu_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2 \quad (2)$$

$$Cu_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow 2\ CuO \quad (3)$$

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 \quad (4)$$

$$CuO + SO_3 \rightarrow CuSO_4 \quad (5)$$

sau

$$2\ Cu_2S + 9/2\ O_2 \rightarrow 2\ CuSO_4 + Cu_2O \quad (2')$$

$$2\ CuSO_4 + Cu_2S \rightarrow 2\ Cu_2O + 3\ SO_2 \quad (3')$$

$$Cu_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow 2\ CuO \quad (4')$$

$$CuSO_4 + Cu_2S \rightarrow 3\ Cu + 2\ SO_2 \quad (5')$$

$$Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow CuO. \quad (6')$$

Apariția în acest interval a bioxidului de sulf ca rezultat al disocierii sulfatului, conform reacției

$$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_2 + 1/2\ O_2,$$

trebuie exclusă, deoarece, așa cum rezultă din diagramele TG și TV ale procesului de disociere a sulfatului de cupru anhidru (fig. 2), sulfatul de cupru este stabil în acest interval de temperatură, începutul disocierii acestuia avînd loc aproximativ la 670°C.

În intervalul BC, curbele TG, TV și DTA nu indică nici o transformare a compușilor existenți în punctul de discontinuitate B.

În punctul C (670°C) începe disocierea sulfatului format în intervalul AB, pusă în evidență pe curba TG prin scăderea greutății, iar pe curba TV prin degajarea trioxidului (și bioxidului) de sulf (vezi și fig. 2). Curbele DTA și DTG arată clar că disocierea sulfatului are loc în două trepte (picurile endoterme d și e). În prima treaptă are loc formarea sulfatului bazic :

$$2\ CuSO_4 \rightarrow CuO \cdot CuSO_4 + SO_3. \quad (6)$$

În treapta a doua, disocierea continuă pînă la oxid de cupru :

$$CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow 2\ CuO + SO_3. \quad (7)$$

În punctul E (1 070°C) începe disocierea oxidului de cupru la oxid cupros. Această disociere este marcată de picul endoterm f (1 090°C) :

$$2\ CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2\ O_2. \quad (8)$$

Aceste rezultate concordă cu rezultatele analizelor efectuate de o serie de cercetători care au studiat calcinarea sulfatului de cupru în condiții izoterme [12], [21] și neizoterme [20].

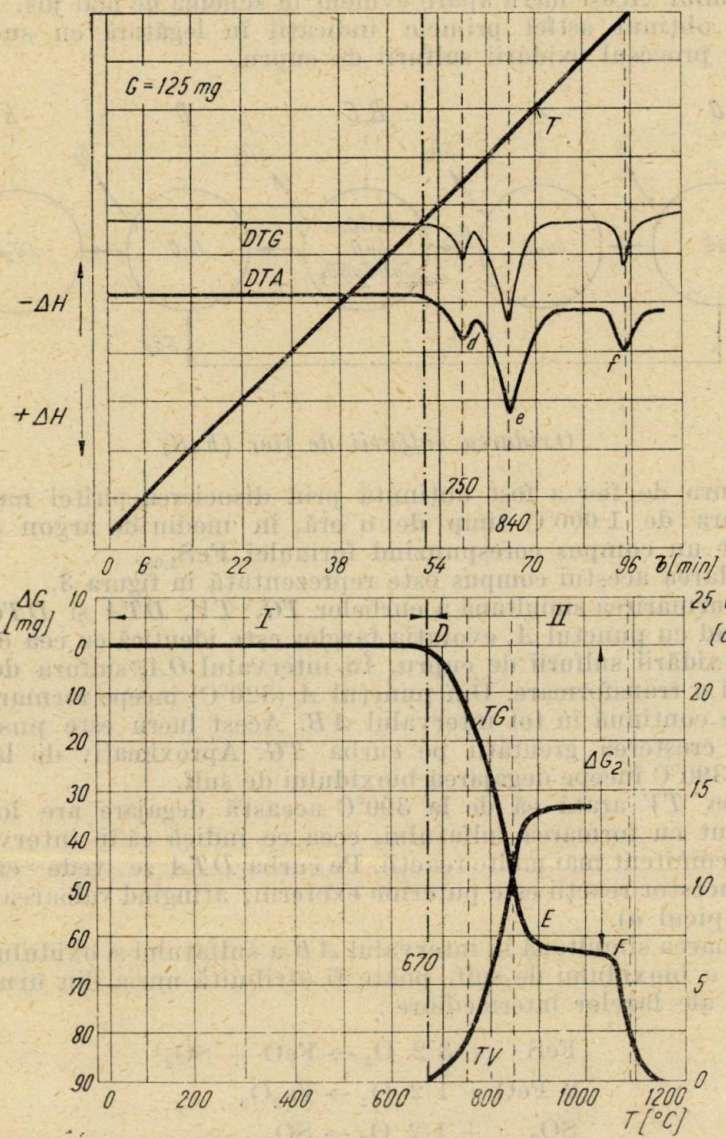
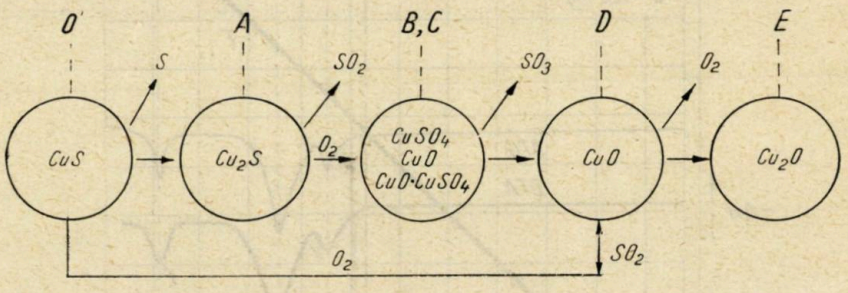


Fig. 2. — Calcinarea sulfatului de cupru anhidru $CuSO_4$.

Punctele O', A, B, C, D, E, reprezintă punctele de discontinuitate ale procesului. Acest lucru apare evident în schema de mai jos.

Am obținut astfel primele indicații în legătură cu succesiunea fazelor în procesul oxidării sulfurii de cupru.



Oxidarea sulfurii de fier (FeS)

Sulfura de fier a fost obținută prin disocierea piritei naturale la temperatura de 1 000°C timp de o oră, în mediu de argon purificat. A rezultat un compus corespunzînd formulei $FeS_{1,05}$.

Oxidarea acestui compus este reprezentată în figura 3.

Din urmărirea simultană a curbelor *TG*, *TV*, *DTA* și *DTG* rezultă că, începînd cu punctul *A*, evoluția fazelor este identică cu cea observată în cazul oxidării sulfurii de cupru. În intervalul *OA*, sulfura de fier nu suferă nici o transformare. Din punctul *A* (320°C) începe formarea sulfatului, care continuă în tot intervalul *AB*. Acest lucru este pus în evidență de creșterea greutății pe curba *TG*. Aproximativ de la temperatura de 390°C începe degajarea bioxidului de sulf.

Curba *TV* arată că de la 390°C această degajare are loc practic concomitent cu formarea sulfatului, ceea ce indică că în intervalul *AB* au loc concomitent mai multe reacții. Pe curba *DTA* se vede că efectul global al acestor reacții este puternic exoterm, atingînd valoarea maximă la 480°C (picul *a*).

Formarea simultană în intervalul *AB* a sulfatului și oxidului de fier, precum și a bioxidului de sulf, poate fi atribuită uneia din următoarele succesiuni ale fazelor intermediare :

$$FeS + 3/2\ O_2 \rightarrow FeO + SO_2 \qquad (1)\ B$$

$$2\ FeO + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \qquad (2)$$

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (3)$$

$$Fe_2O_3 + 3\ SO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \qquad (4)$$

sau

$$FeS + 2\ O_2 \rightarrow FeSO_4 \qquad (1')$$

$$FeS + 3\ FeSO_4 \rightarrow 4\ FeO + 4\ SO_2 \qquad (2')$$

$$2\ FeO + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3. \qquad (3')$$

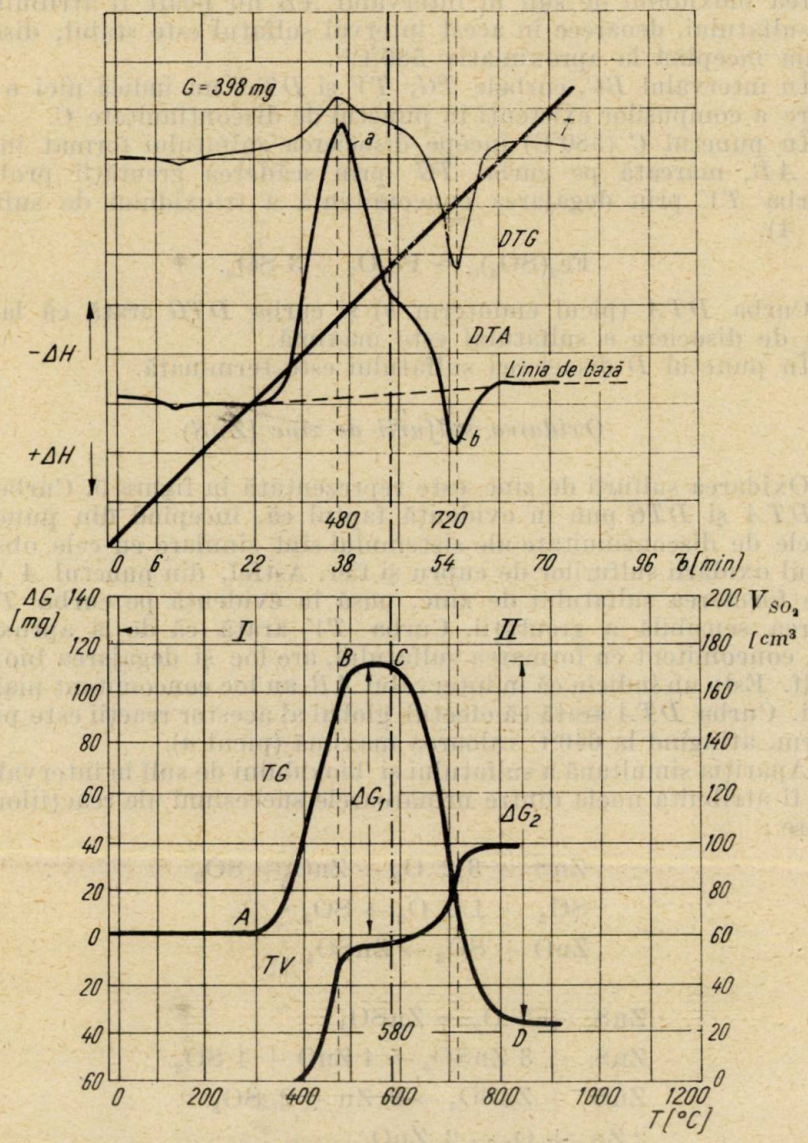


Fig. 3. — Oxidarea sulfurii de fier, FeS.

I Domeniul de stabilitate al sulfatului.

II Domeniul de instabilitate al sulfatului.

Aşa cum rezultă din diagrama calcinării sulfatului feros (fig. 4), formarea bioxidului de sulf în intervalul *AB* nu poate fi atribuită disocierii sulfatului, deoarece în acest interval sulfatul este stabil, disocierea acestuia începînd la aproximativ 580°C[2]).

În intervalul *BC*, curbele *TG*, *TV* şi *DTA* nu indică nici o transformare a compuşilor existenţi în punctul de discontinuitate *C*.

În punctul *C* (580°C) începe disocierea sulfatului format în intervalul *AB*, marcată pe curba *TG* prin scăderea greutăţii probei, iar pe curba *TV* prin degajarea concomitentă a trioxidului de sulf (vezi şi fig. 4).

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ SO_3. \qquad (5)$$

Curba *DTA* (picul endoterm *b*) şi curba *DTG* arată că la 720°C viteza de disociere a sulfatului este maximă.

În punctul *D* disocierea sulfatului este terminată.

Oxidarea sulfurii de zinc (ZnS)

Oxidarea sulfurii de zinc este reprezentată în figura 5. Curbele *TG*, *TV*, *DTA* şi *DTG* pun în evidenţă faptul că, începînd din punctul A, punctele de discontinuitate ale sistemului sînt similare cu cele observate în cazul oxidării sulfurilor de cupru şi fier. Astfel, din punctul *A* (480°C) începe formarea sulfatului de zinc, pusă în evidenţă pe curba *TG* prin creşterea sensibilă a greutăţii. Curba *TV* arată că de la aproximativ 520°C, concomitent cu formarea sulfatului, are loc şi degajarea bioxidului de sulf. Este un indiciu că în intervalul *AB* au loc concomitent mai multe reacţii. Curba *DTA* arată că efectul global al acestor reacţii este puternic exoterm, atingînd la 640°C valoarea maximă (picul *a*).

Apariţia simultană a sulfatului şi bioxidului de sulf în intervalul *AB* poate fi atribuită uneia dintre următoarele succesiuni ale reacţiilor intermediare :

$$ZnS + 3/2\ O_2 \rightarrow ZnO + SO_2 \qquad (1)\ C$$

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (2)$$

$$ZnO + SO_3 \rightarrow ZnSO_4 \qquad (3)$$

sau

$$ZnS + 2\ O_2 \rightarrow ZnSO_4 \qquad (1')$$

$$ZnS + 3\ ZnSO_4 \rightarrow 4\ ZnO + 4\ SO_2 \qquad (2')$$

$$ZnS + ZnSO_4 \rightarrow 2\ Zn + 2\ SO_2 \qquad (3')$$

$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO. \qquad (4')$$

Apariţia în acest interval a bioxidului de sulf nu poate fi atribuită disocierii sulfatului, deoarece în acest interval de temperaturi, aşa cum rezultă din diagrama calcinării sulfatului de zinc (fig. 6), acesta este stabil, începutul disocierii avînd loc la aproximativ 720°C.

[2]) Aproximativ la 580°C începe disocierea atît a sulfatului feros, cît şi feric.

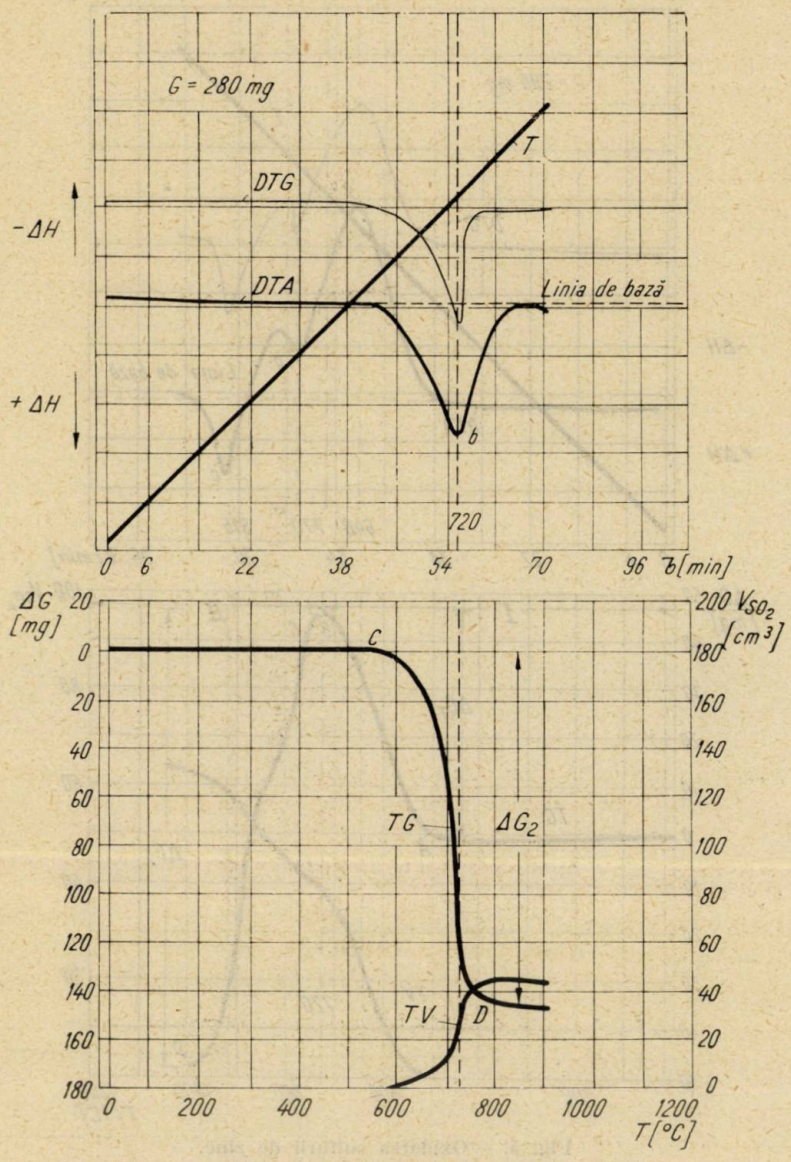


Fig. 4. — Calcinarea sulfatului feros anhidru, $FeSO_4$.

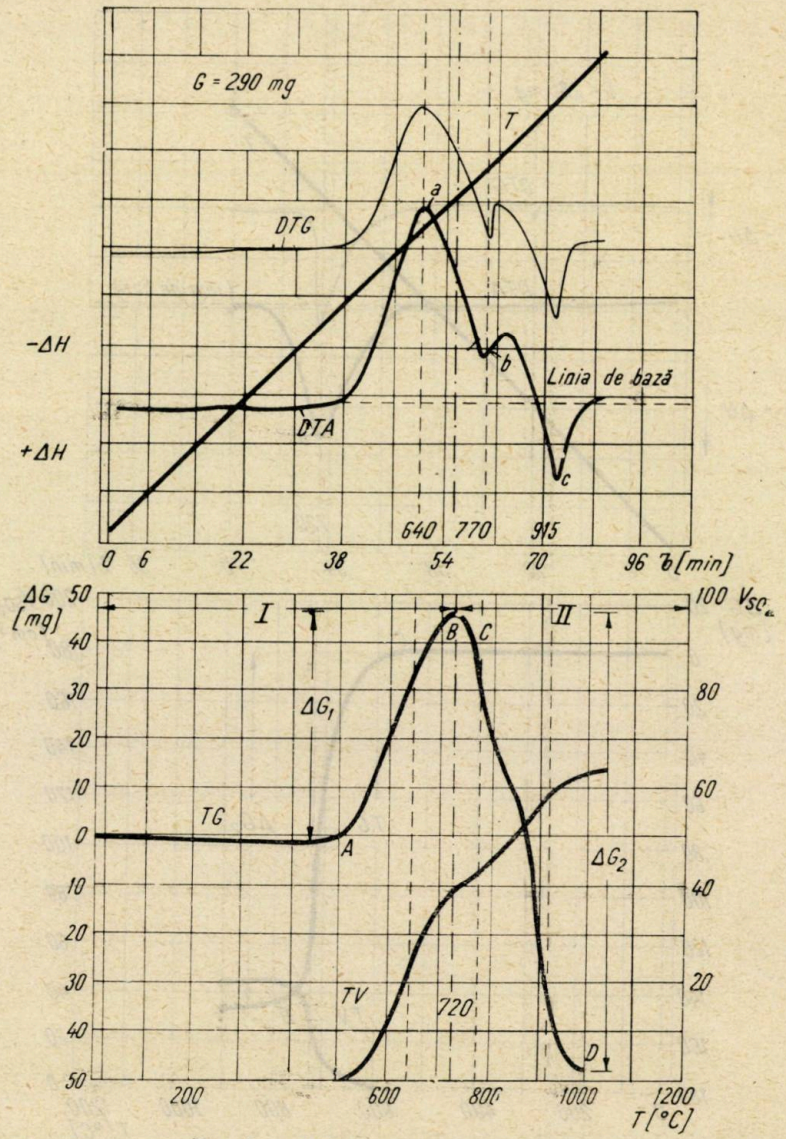


Fig. 5. — Oxidarea sulfurii de zinc.

I. Domeniul de stabilitate al sulfatului.

II. Domeniul de instabilitate al sulfatului.

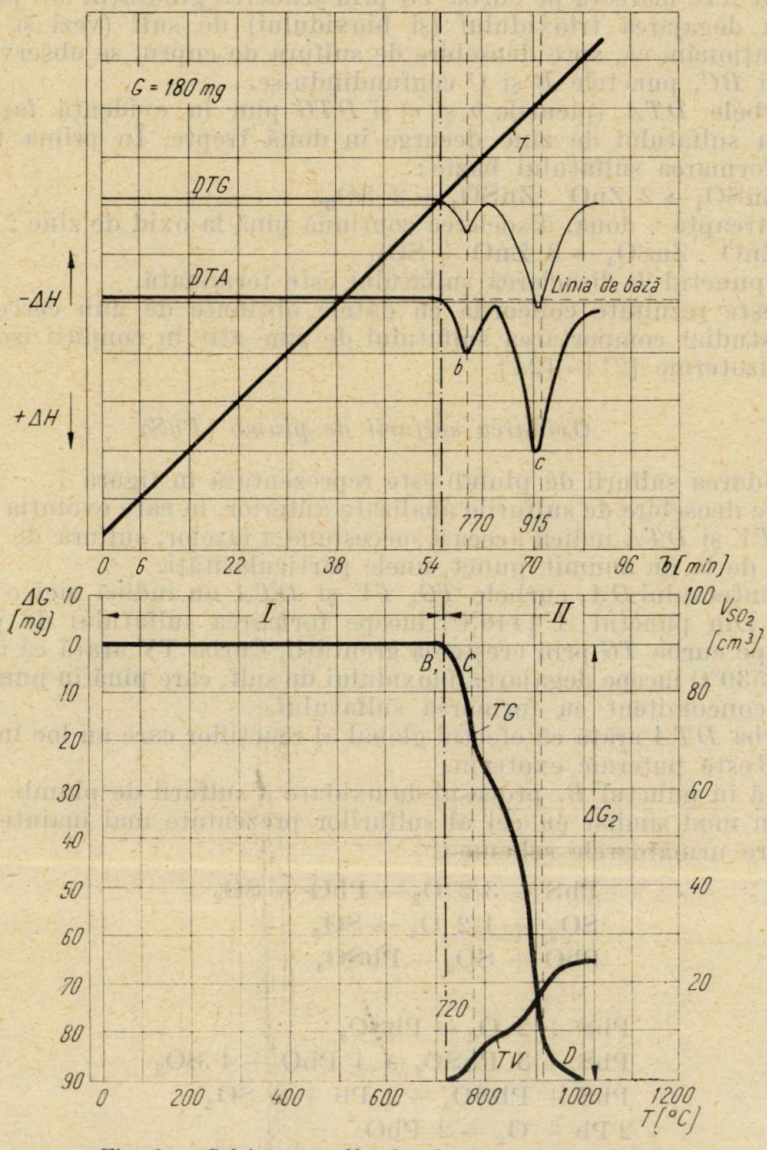


Fig. 6. — Calcinarea sulfatului de zinc anhidru, $ZnSO_4$.

Din punctul *B* (*C*) începe disocierea sulfatului de zinc format în intervalul *AB*, marcată pe curba *TG* prin scăderea greutății, iar pe curba *TV* prin degajarea trioxidului (și bioxidului) de sulf (vezi și fig. 6).

Menționăm că, spre deosebire de sulfura de cupru, se observă lipsa palierului *BC*, punctele *B* și *C* confundîndu-se.

Curbele *DTA* (picurile *b* și *c*) și *DTG* pun în evidență faptul că disocierea sulfatului de zinc decurge în două trepte. În prima treaptă are loc formarea sulfatului bazic :

$$3\ ZnSO_4 \rightarrow 2\ ZnO\ .\ ZnSO_4 + 2\ SO_3. \qquad (4)$$

În treapta a doua, disocierea continuă pînă la oxid de zinc :

$$2\ ZnO\ .\ ZnSO_4 \rightarrow 3\ ZnO + SO_3. \qquad (5)$$

În punctul *D* disocierea sulfatului este terminată.

Aceste rezultate concordă cu datele obținute de unii cercetători, care au studiat comportarea sulfatului de zinc atît în condiții izoterme, cît și neizoterme [21]—[24].

Oxidarea sulfurii de plumb (PbS)

Oxidarea sulfurii de plumb este reprezentată în figura 7.

Spre deosebire de sulfurile analizate anterior, în care evoluția curbelor *TG*, *TV* și *DTA* indică aceeași succesiune a fazelor, sulfura de plumb prezintă, de la un anumit punct, unele particularități.

În intervalul *OA*, curbele *TG*, *TV* și *DTA* nu indică nici o transformare. Din punctul *A* (440°C) începe formarea sulfatului de plumb, marcată pe curba *TG* prin creșterea greutății. Curba TV arată că aproximativ la 530°C începe degajarea bioxidului de sulf, care pînă în punctul *B* decurge concomitent cu formarea sulfatului.

Curba *DTA* arată că efectul global al reacțiilor care au loc în intervalul *AB* este puternic exoterm.

Pînă în punctul *B*, procesul de oxidare a sulfurii de plumb se desfășoară în mod similar cu cel al sulfurilor prezentate mai înainte, după una dintre următoarele scheme :

$$PbS + 3/2\ O_2 \rightarrow PbO + SO_2 \qquad (1)\ D$$
$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (2)$$
$$PbO + SO_3 \rightarrow PbSO_4 \qquad (3)$$

sau

$$PbS + 2\ O_2 \rightarrow PbSO_4 \qquad (1')$$
$$PbS + 3\ PbSO_4 \rightarrow 4\ PbO + 4\ SO_2 \qquad (2')$$
$$PbS + PbSO_4 \rightarrow 2\ Pb + 2\ SO_2 \qquad (3')$$
$$2\ Pb + O_2 \rightarrow 2\ PbO. \qquad (4')$$

Apariția în acest interval a bioxidului de sulf ca rezultat al disocierii sulfatului, conform reacției

$$PbSO_4 \rightarrow PbO + SO_2 + 1/2\ O_2, \qquad (4)$$

nu este posibilă, deoarece, așa cum rezultă din diagrama *TG* a $PbSO_4$ (fig. 7), disocierea acestuia începe aproximativ la temperatura de 960°C.

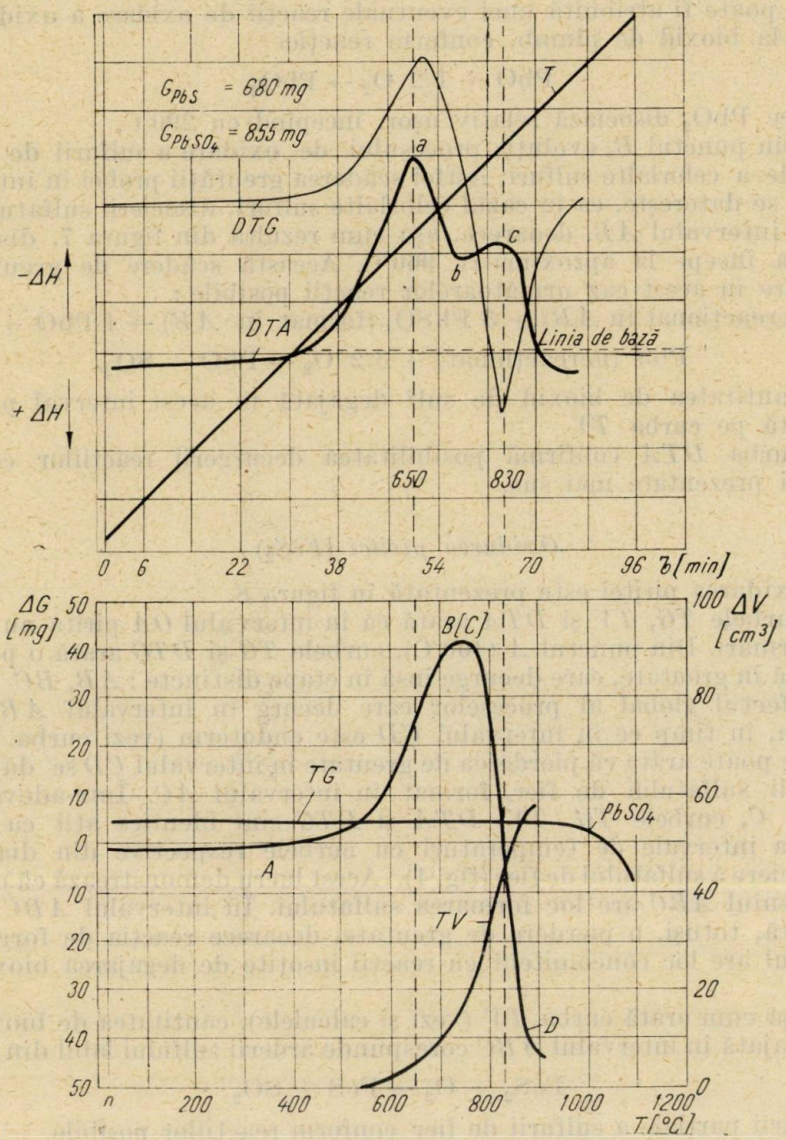


Fig. 7. — Oxidarea sulfurii de plumb, PbS.

De asemenea, creşterea greutăţii probei în intervalul AB a curbei TG nu poate fi atribuită unei eventuale reacţii de oxidare a oxidului de plumb la bioxid de plumb, conform reacţiei

$$PbO + 1/2\ O_2 \rightarrow PbO_2, \qquad (5)$$

deoarece PbO_2 disociază relativ uşor, începînd cu 290°C.

Din punctul B, evoluţia procesului de oxidare a sulfurii de plumb diferă de a celorlalte sulfuri. Astfel scăderea greutăţii probei în intervalul BD nu se datoreşte, ca în cazul celorlalte sulfuri, disocierii sulfatului format în intervalul AB, deoarece, aşa cum rezultă din figura 7, disocierea acestuia începe la aproximativ 960°C. Această scădere de greutate se datoreşte în acest caz următoarelor reacţii posibile :

PbS (nereacţionat în AB) + 3 $PbSO_4$ (format în AB) $\rightarrow$ 4 PbO + 4 SO_2

$$PbS\ (nereacţionat) + 3/2\ O_2 \rightarrow PbO + SO_2.$$

Cantitatea de bioxid de sulf degajată în acest interval poate fi urmărită pe curba TV.

Curba DTA confirmă posibilitatea decurgerii reacţiilor conform schemei prezentate mai sus.

Oxidarea piritei (FeS_2)

Oxidarea piritei este prezentată în figura 8.

Curbele TG, TV şi DTA arată că în intervalul OA pirita nu suferă transformări. Din punctul A (400°C), curbele TG şi DTG arată o pierdere continuă în greutate, care decurge însă în etape distincte : AB, BC şi CD.

Efectul global al proceselor care decurg în intervalul ABC este exoterm, în timp ce în intervalul CD este endoterm (vezi curba DTA).

Se poate arăta că pierderea de greutate în intervalul CD se datoreşte disocierii sulfatului de fier, format în intervalul AC. Într-adevăr din punctul C, curbele TG, TV, DTA şi DTG sînt identice atît ca alură, cît şi ca intervale de temperaturi cu curbele respective din diagrama de disociere a sulfatului de fier (fig. 4). Acest lucru demonstrează că undeva în domeniul ABC are loc formarea sulfatului. În intervalul ABC curba TG arată, totuşi, o pierdere de greutate, deoarece reacţia de formare a sulfatului are loc concomitent cu reacţii însoţite de degajarea bioxidului de sulf.

Aşa cum arată curba TV (vezi şi calculele), cantitatea de bioxid de sulf degajată în intervalul ABC corespunde arderii sulfului labil din pirită.

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow FeS + SO_2$$

şi oxidării parţiale a sulfurii de fier conform reacţiilor posibile

$$FeS + 3/2\ O_2 \rightarrow FeO + SO_2 \qquad (1)\ E$$

$$2\ FeO + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \qquad (2)$$

sau

$$FeS + 2\ O_2 \rightarrow FeSO_4 \qquad (1')$$

$$FeS + 3\ FeSO_4 \rightarrow 4\ FeO + 4\ SO_2 \qquad (2')$$

$$FeO + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \qquad (3')$$

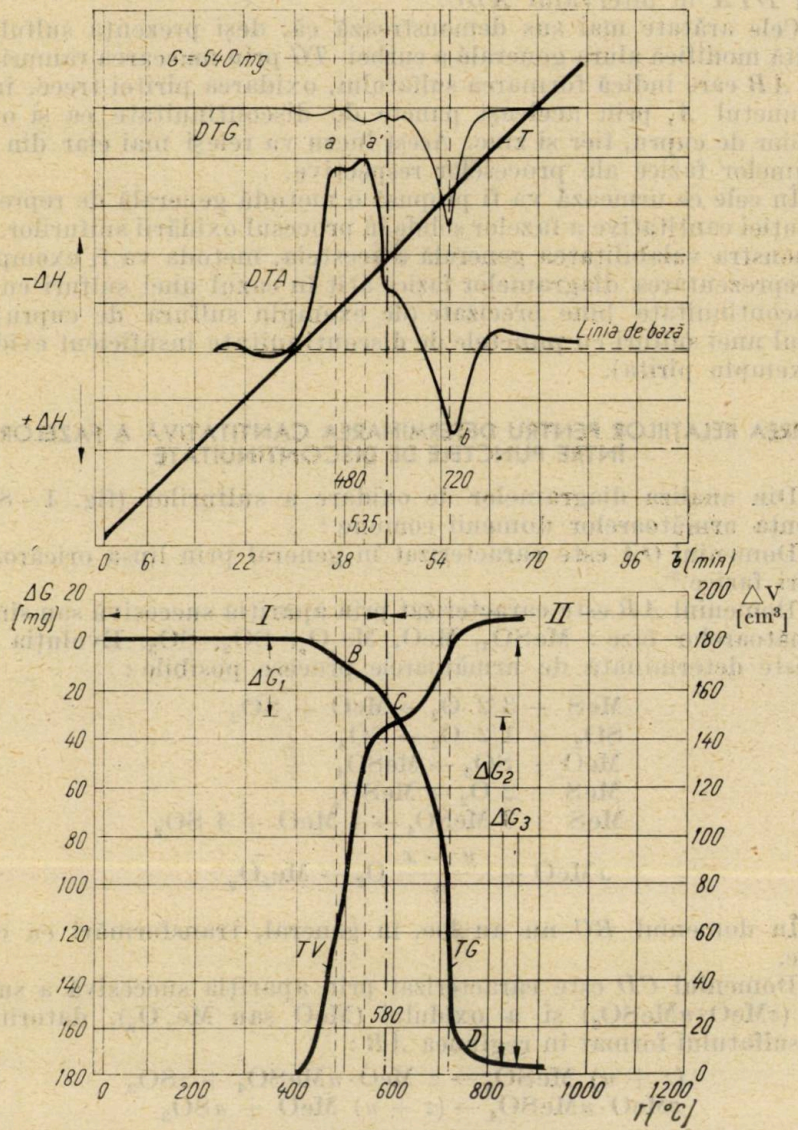


Fig. 8. — Oxidarea piritei, FeS_2.

I. Domeniul de stabilitate al sulfatului.

II. Domeniul de instabilitate al sulfatului.

Posibilitatea decurgerii acestor procese este confirmată de alura curbei *DTA* în intervalul *ABC*.

Cele arătate mai sus demonstrează că, deşi prezenţa sulfului labil în pirită modifică alura generală a curbei *TG* prin mascarea ramurii ascendente *AB* care indică formarea sulfatului, oxidarea piritei trece, începînd din punctul *A*, prin aceleaşi puncte de discontinuitate ca şi oxidarea sulfurilor de cupru, fier şi zinc. Acest lucru va reieşi mai clar din analiza diagramelor fazice ale proceselor respective.

În cele ce urmează va fi propusă o metodă generală de reprezentare a evoluţiei cantitative a fazelor solide în procesul oxidării sulfurilor. Pentru a demonstra valabilitatea generală a acesteia, metoda va fi exemplificată prin reprezentarea diagramelor fazice atît în cazul unei sulfuri cu puncte de discontinuitate bine precizate (de exemplu sulfura de cupru), cît şi în cazul unei sulfuri cu punctele de discontinuitate insuficient evidenţiate (de exemplu pirita).

STABILIREA RELAŢIILOR PENTRU DETERMINAREA CANTITATIVĂ A FAZELOR SOLIDE ÎNTRE PUNCTELE DE DISCONTINUITATE

Din analiza diagramelor de oxidare a sulfurilor (fig. 1—8) reiese existenţa următoarelor domenii comune :

Domeniul *OA* este caracterizat în general prin lipsa oricăror transformări fazice [3].

Domeniul *AB* este caracterizat prin apariţia succesivă sau simultană a următoarelor faze : $MeSO_4$, MeO, Me_xO_y, SO_2, SO_3. Evoluţia acestor faze este determinată de următoarele procese posibile :

$$MeS + 3/2\ O_2 \rightarrow MeO + SO_2 \quad (1)$$

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 \quad (2)$$

$$MeO + SO_3 \rightarrow MeSO_4 \quad (3)$$

$$MeS + 2\ O_2 \rightarrow MeSO_4 \quad (4)$$

$$MeS + 3\ MeSO_4 \rightarrow 4\ MeO + 4\ SO_2 \quad (5)$$

$$x\,MeO + \frac{y - x}{2}\,O_2 \rightarrow Me_xO_y \quad (6)$$

În domeniul *BC* nu au loc, în general, transformări cu caracter chimic.

Domeniul *CD* este caracterizat prin apariţia succesivă a sulfatului bazic ($z\,MeO \cdot u\,MeSO_4$) şi a oxidului (MeO sau Me_xO_y), datorită disocierii sulfatului format în regiunea *AB* :

$$(z + u)\ MeSO_4 \rightarrow z\ MeO \cdot u\,MeSO_4 + z\,SO_3 \quad (7)$$

$$z\,MeO \cdot u\,MeSO_4 \rightarrow (z + u)\ MeO + u\,SO_3 \quad (8)$$

$$x\,MeO + \frac{y - x}{2}\,O_2 \rightarrow Me_xO_y. \quad (9)$$

Pentru stabilirea relaţiilor generale dintre procesele care au loc în domeniile definite mai sus, se folosesc indicaţiile obţinute pe baza curbelor *TG* şi *TV*.

[3] Nu se iau în considerare transformările polimorfe.

Se adoptă notațiile :

G_{MeS} — sulfura care se transformă conform reacțiilor (1) și (5) (mg),

G_{MeSO_4} — sulfatul format în domeniul AB conform reacțiilor (3) și (4), (mg),

G'_{MeSO_4} — sulfatul maxim care se poate forma în domeniul AB (mg),

V_{SO_2} — volumul de bioxid de sulf corespunzător domeniului AB, (cm^3)

v_{SO_2} — volumul molar al bioxidului de sulf $cm^3/m.$ mol

ΔG_1 — creșterea greutății în domeniul AB (mg),

ΔG_2 — scăderea greutății în domeniul CD (mg),

a — creșterea greutății în domeniul AB datorită formării sulfatului, (mg).

b — pierderea greutății în domeniul AB datorită reacțiilor suplimentare, ca de exemplu (1) și (5), (mg).

x — gradul de transformare al sulfurii conform reacțiilor (3) și (4), (%).

y — gradul de transformare al sulfurii conform reacțiilor (1) și (5), (%),

M — masa moleculară a componenților (mg/m · mol).

Rezultă relațiile :

$$G_{MeSO_4} = \Delta G_2 \frac{M_{MeSO_4}}{M_{SO_3}} \cdot \frac{M_{Me_xO_y}}{x\text{MeO}}, \tag{a}$$

$$G'_{MeSO_4} = G_{MeS} \frac{M_{MeSO_4}}{M_{MeS}}, \tag{b}$$

$$G'_{MeS} = \frac{y}{100} G_{MeS}, \tag{c}$$

$$V_{SO_2} = \frac{C_S}{100} G'_{MeS} \frac{1}{M_S} v_{SO_2}, \tag{d}$$

$$a = G_{MeSO_4} \frac{2M_{O_2}}{M_{MeSO_4}}, \tag{e}$$

$$b = \frac{G'_{MeS}}{G_{MeS}} (\Delta G_2 - \Delta G_1), \tag{f}$$

$$x = \frac{G_{MeSO_4}}{G'_{MeSO_4}} \cdot 100, \tag{g}$$

$$y = 100 - x. \tag{h}$$

Pentru a pune în evidență valabilitatea generală a relațiilor obținute, exemplificarea va fi făcută pentru cazul mai complex al oxidării piritei.

După cum s-a arătat, domeniile caracteristice ale procesului oxidării piritei sînt următoarele :

OA (23—400°C); nu are loc nici un proces chimic.

AB (400—520°C); au loc procesele :

1) arderea parțială a sulfului labil conform reacției :

$$FeS_2 + xO_2 \rightarrow (1 - x)\ FeS_2 + xFeS + xSO_2 ; \qquad (0)$$

2) formarea sulfaților și oxizilor de fier conform reacțiilor (1)—(6).

BC (520—580°C) ; în acest domeniu se termină arderea sulfului labil și continuă procesele (1)—(6).

CD (580—920°C) ; are loc disocierea sulfatului format în domeniul *ABC*.

Din diagrama de oxidare a piritei rezultă :

$$G_{FeS_2} = 540 \text{ mg} ; \quad \Delta G_1 = 32 \text{ mg} ; \quad \Delta G_2 = 145 \text{ mg},$$

$$V'_{SO_2} = 147 \text{ cm}^3 ; \quad \Delta G_3 = 176 \text{ mg}.$$

Pe baza ecuațiilor stabilite anterior se poate scrie :

$$G_{S \text{ labil}} = \frac{M_S}{M_{FeS_2}} \cdot G_{FeS_2} = \frac{32}{120} \cdot 540 = 142 \text{ mg},$$

$$G_{FeS} = G_{FeS_2} - G_{S \text{ labil}} = 540 - 142 = 398 \text{ mg},$$

$$G_{FeSO_4} = \Delta G_2 \frac{M_{FeSO_4}}{M_{SO_3}} \cdot \frac{M_{Fe_2O_3}}{2M_{FeO}} = 145 \frac{152}{80} \cdot \frac{160}{2 \times 88} = 306 \text{ mg},$$

$$G'_{FeSO_4} = G_{FeS} \frac{G_{FeSO_4}}{M_{FeS}} = 398 \frac{152}{88} = 690 \text{ mg},$$

$$G'_{FeS} = \frac{y}{100} G_{FeS} = \frac{56}{100} 398 = 223 \text{ mg},$$

$$x = \frac{G_{FeSO_4}}{G'_{FeSO_4}} \cdot 100 = \frac{306}{690} \cdot 100 = 44,$$

$$y = 100 - 44 = 56.$$

Variația greutății probei în domeniul *ABC* (ΔG_1) se datorește reacțiilor concomitente (0)—(6), și anume :

Variația datorită reacției (0) :

$$-\Delta g\,(0) = 142 \text{ mg}.$$

Variația datorită reacțiilor (3) și (4) :

$$+\Delta g_{(3,4)} = a = G_{FeSO_4} \frac{2M_{O_2}}{M_{FeSO_4}} = 306 \frac{2 \times 32}{152} = 130 \text{ mg}.$$

Variația datorită reacțiilor (1) și (5) :

$$-\Delta g_{(1,5)} = b = \frac{G'_{FeS}}{G_{FeS}} (\Delta G_3 - G_{S \text{ labil}}) = \frac{223}{398} (176 - 142) = 20 \text{ mg}.$$

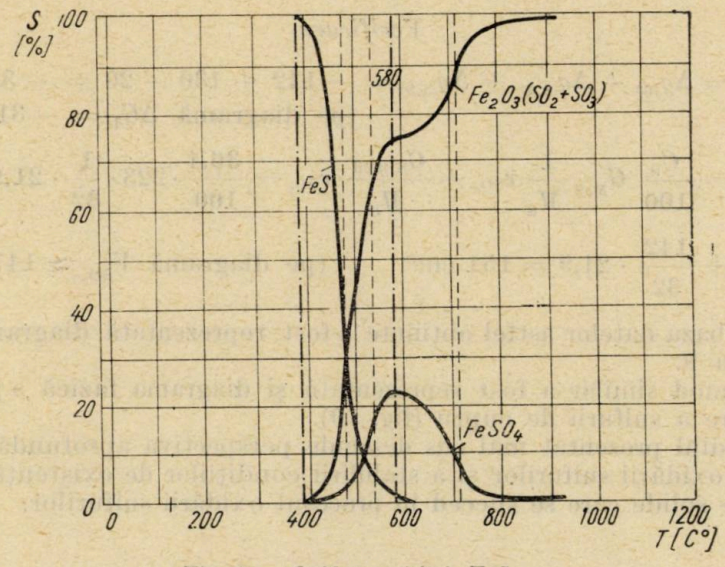


Fig. 9. — Oxidarea piritei, FeS_2.
Evoluția fazei solide și gazoase ($SO_2 + SO_3$) în funcție de temperatură.

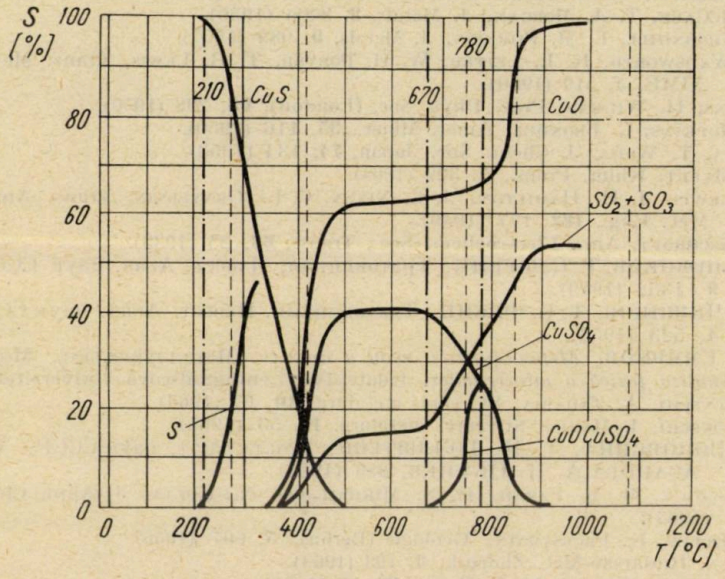


Fig. 10. — Oxidarea sulfurii de cupru, CuS.
Evoluția fazei solide și gazoase ($S + SO_2 + SO_3$) în funcție de temperatură.

Verificare

$$\Delta G_1 = \Delta g_{(0)} + \Delta g_{(3,4)} + \Delta g_{(1,5)} = -142 + 130 - 20 = -32 \text{ mg.}$$

(pe diagramă $\Delta G_1 = -31$ mg)

$$V'_{SO_2} = \frac{C_S}{100} G'_{MeS} \frac{1}{M_S} v_{SO_2} + \frac{G_{S\ labil}}{M_S} v_{SO_2} = \frac{36,4}{100} \cdot 223 \cdot \frac{1}{32} \cdot 21,9 +$$

$$+ \frac{142}{32} \cdot 21,9 = 151 \text{ cm}^3. \qquad \text{(pe diagramă } V'_{SO_2} \approx 147 \text{ cm}^3\text{)}$$

Pe baza datelor astfel obținute a fost reprezentată diagrama fazică din figura 9.

În mod similar a fost reprezentată și diagrama fazică a procesului de oxidare a sulfurii de cupru (fig. 10).

Studiul prezentat mai sus deschide perspectiva aprofundării mecanismului oxidării sulfurilor și a stabilirii condițiilor de existență a diferitelor faze solide care se succed în procesul oxidării sulfurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. E. A. Peretti, Trans. Farad. Soc., Discussion, **4**, 174 (1948).
2. C. L. McCabe, T. A. Morgan, J. Metals, **8**, 800a (1956).
3. P. G. Thornhill, L. M. Pidgeon, J. Metals, **9**, 989 (1957).
4. M. E. Wadsworth, K. L. Leiter, W. H. Porter, T. R. Lewis, Trans. Metallurg. Soc. AIME, *3*, 519 (1960).
5. D. Evans, H. Wilman, Proc. Phys. Soc. (London), **63**, 298 (1950).
6. T. P. Hopkins, C. Frondel, Amer. Miner., **35**, 116 (1950).
7. K. Niwa, T. Woda, J. Chem. Soc. Japan, **74**, 134 (1953).
8. A. M. Malet, Khim. Prom., *5*, 329 (1964).
9. J. R. Lewis, J. H. Hamilton, J. C. Nixon, C. L. Graversen, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **182**, 177 (1949).
10. E. A. Aschroft, Am,. Electrochem. Soc., Trans., **63**, 25 (1933).
11. Д. М. Чижиков, Т. С. Френц, Тратовицкая, Извест. Акад. наук СССР, О Т Н, **9**, 1352 (1949).
12. Ц. М. Чижиков, Т. С. Френц, Тратовицкая, Извест. Акад. наук СССР, О Т Н, **4**, 523 (1953).
13. В. И. Смирнов, *Металлургия меди и никеля*. Металлургиздат, Москва, 1950.
14. * * * *Analiza fazică a minereurilor*. Izdatelstvo Leningradscovo Universiteta.
15. E. Pincovschi, A. Zaharia, St. cerc. metalurg. **10**, 67 (1965).
16. E. Pincovschi, I. Maxim, St. cerc. metalurg. **10**, 53 (1965).
17. Л. А. Поповкина, Т. И. Голдштейн, Докл. Акад. наук СССР, **140**, М. П. Асанова, А. И. Окунев, 880 (1961).
18. R. I. Razouk, M. Y. Farah, R. S. Mikhail, G. A. Kolta, J. Appl. Chem., **12**, 190 (1962).
19. J. E. Miller, K. Probsthain, Geologie (Berlin), **5**, 607 (1956).
20. F. Oprea, Rudarsko-Met. Zbornik, **3**, 193 (1963).
21. Gert Hoschek, Monatshefte f. Chem., **93**, 93 (1962).
22. A. Ostroff, R. Sanderson, Inorg. nucl. Chem., **9**, 45 (1959).
23. B. Naum, Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **249**, 1108 (1959).
24. T. E. Hiller, K. Probsthain, Z. Kristallogr., **108**, 109 (1956).

CONSIDERAȚII ASUPRA OXIDABILITĂȚII ZGURILOR DIN CUPTOARELE MARTIN BAZICE [1])

DE

V. OLTEANU

Combinatul siderurgic, Reșița

Printre reacțiile care se petrec în baia metalică, un rol de prim ordin îl ocupă reacția carbonului. Viteza acestei reacții determină durata fazei de afinare, iar agitarea băii, care se produce datorită eliminării oxidului de carbon rezultat, favorizează schimbul de căldură între flacără și baia metalică.

Deși prin studiul cineticei procesului de decarburare în cuptoarele Martin bazice nu s-a ajuns pînă în prezent la o relație matematică completă între viteza de decarburare și factorii care o determină, se poate totuși afirma că zgura, puterea ei oxidantă, constituie de fapt un factor important în această relație.

Puterea oxidantă a zgurii depinde de compoziția sa chimică, care îi determină în parte și fluiditatea, deci posibilitatea de difuziune a oxizilor către baia metalică și eliminarea oxidului de carbon format.

Teoria ionică a zgurilor a infirmat vechea teorie moleculară. Totuși, chiar după cunoștințele actuale despre starea lichidă a zgurii, trebuie s-o considerăm, din punct de vedere energetic și structural, apropiată de starea cristalină a silicaților. Anumiți anioni complecși fiind stabili în prezența diferiților cationi la temperaturi peste punctul de topire al silicaților pot forma anumite grupări sibotaxice din care la răcire pot să se formeze faze cristaline [1]. Neavînd însă o imagine suficient de clară asupra naturii ionice a tuturor zgurilor oxizii acizi îndeosebi par a fi prezenți sub forma unor catene polimerice sau rețele. Pentru o oarecare simplificare dictată de necesitățile practice, am preferat în cele ce urmează să exprimăm compoziția zgurilor în procente molare ale oxizilor, deși probabil că aceștia nu există ca atare în zgură.

---

[1]) Text prescurtat al lucrării prezentate la sesiunea de comunicări tehnice-științifice a Combinatului siderurgic Reșița din 28 noiembrie 1964.

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie", 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 247 – 255, București, 1965

Folosind concentrațiile molare în expresiile legii acțiunii maselor, ajungem la niște constante a căror definire duce la complicații ce nu pot fi elucidate. În locul lor, E. T. Turkdogan și J. Pearson [2], utilizînd activitățile și coeficienții de activitate, au reușit să traseze curbele de izoactivitate a oxidului feros în zguri complexe. Cu ajutorul acestora ne putem forma o imagine mai clară asupra puterii de oxidare a zgurilor.

Considerînd întreaga cantitate de fier în zgură ca fier bivalent, precum și faptul că Al_2O_3 din punct de vedere metalurgic are o comportare acidă, G. Husson [3] a transpus curbele de izoactivitate a oxidului feros într-o diagramă cvasiternară, acizi ($SiO_2 + P_2O_5 + Al_2O_3$) — baze ($CaO + MgO + MnO$) — oxid feros total ($FeO + \frac{144}{160} Fe_2O_3$), care cuprinde astfel aproape toți componenții zgurilor.

În figura 1 sînt trecute într-o diagramă cvasiternară acizi-baze-oxid feros total curbele de izoactivitate ale oxidului feros și poziția zgurilor unui număr de 27 de șarje urmărite. Fiecare șarjă este reprezentată prin trei zguri, din care prima a fost luată imediat după topire, a doua la jumătatea perioadei de afinare, iar ultima la sfîrșitul acestei perioade, înainte de a introduce în cuptor elemente dezoxidante.

Se remarcă la majoritatea șarjelor ale căror zguri au avut la topire un conținut mai scăzut de oxid feros că acesta crește în perioada de afinare, scăzînd apoi din nou către finele perioadei. Șarjele la care linia de unire a punctelor ce reprezintă compoziția chimică a zgurilor intersectează curbele de izoactivitate în sens crescător (șarja cu nr. 3) prezintă o curbă foarte neregulată a decarburării, cu viteze neregulate, uneori foarte mici, care prelungesc mult durata afinării. Șarjele a căror zgură au avut la topire o valoare mai ridicată a activității oxidului feros, iar întretăierea liniilor de izoactivitate de către linia de unire a punctelor ce reprezintă compoziția chimică a zgurilor se face în sens descrescător (șarja nr. 7) prezintă curbe de decarburare ceva mai regulate și viteze de decarburare mai mari (fig. 2).

La cinci șarje (nr. 8, 11, 12, 13 și 16), conținutul de oxid feros total în zgură la începutul afinării este mai mic de 10% molare. Cu un conținut așa de scăzut de oxid feros, oricare ar fi compoziția zgurii, activitatea acestuia rămîne mereu sub 0,50.

În condițiile de lucru a unor cuptoare Martin la care 62% din încărcătura totală este formată din fontă lichidă, utilizînd drept combustibil gazul metan și păcura în proporție de 2,5 :1, gazele arse avînd în medie la începutul perioadei de afinare 11,70% CO_2 și 1,64% O_2, aportul de oxigen din atmosfera cuptorului este în general mic. Principala sursă de oxigen o constituie minereul introdus la încărcare. Conținutul scăzut de oxid feros în zgură de la începutul afinării este caracteristic modului de lucru cu încărcarea minereului pe vatră. Întrucît pînă la introducerea fontei lichide cea mai mare parte a minereului rămîne în stare solidă, iar în contact cu fonta intră în reacție direct cu aceasta, oxidînd siliciul, manganul și carbonul, zgura rămîne săracă în oxizi de fier.

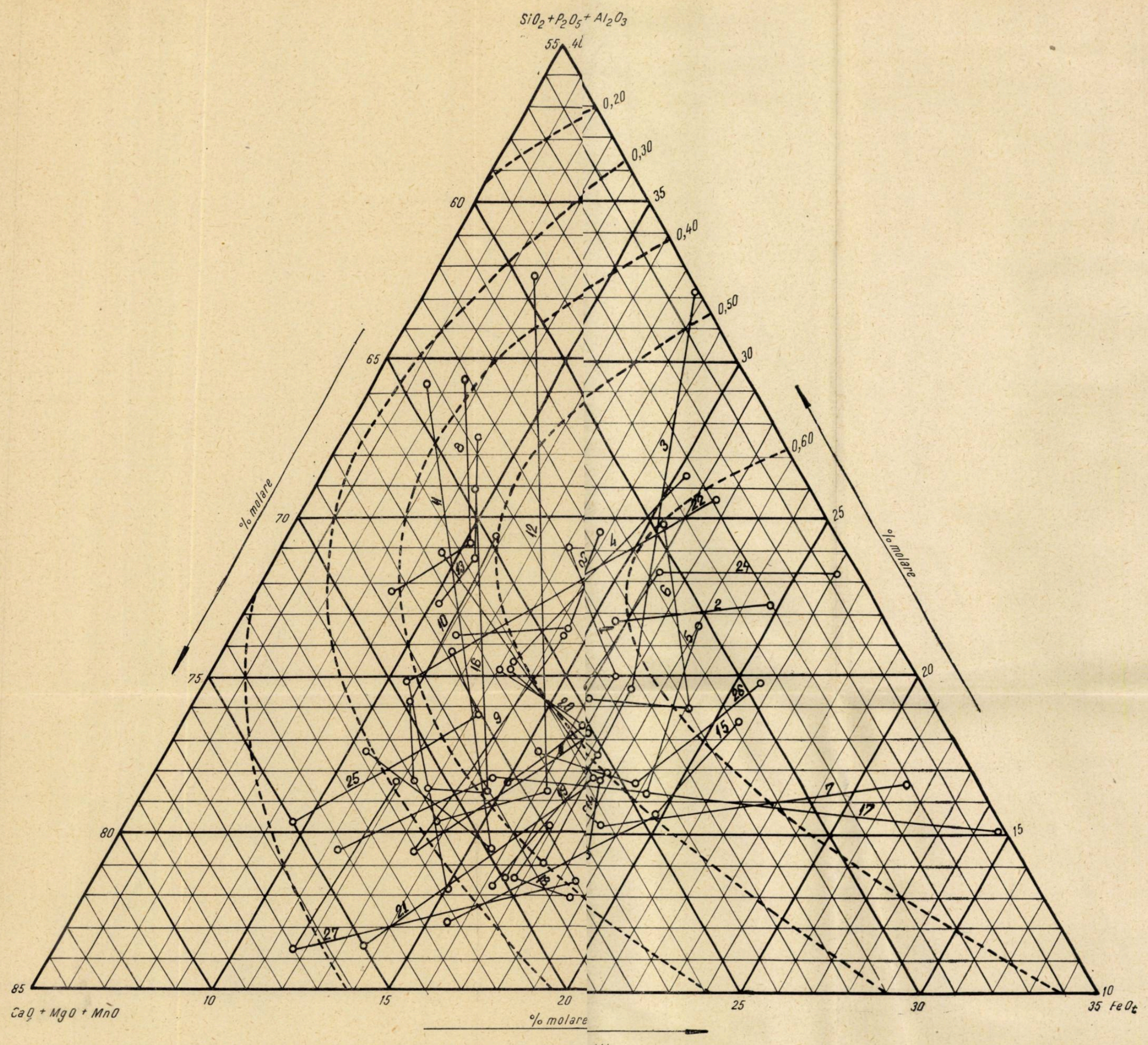


Fig. 1. — Zgurile a 27 şarje în diagrama cvasiternară $SiO_2 + Al_2O_3 + P_2O_5 - CaO + MgO + MnO - FeO + \frac{144}{160} Fe_2O_3$. Pe diagramă sînt trasate şi curbele de izoactivitate a oxidului feros. În figură este desenată numai partea diagramei cu domeniul în care se plasează zgurile.

Şarjele la care o parte din minereul încărcat s-a topit înainte de introducerea fontei sau din alte motive nu a intrat direct în reacţie cu aceasta au zguri cu conţinut de oxid feros total mai ridicat cu o activitate ce depăşeşte în unele cazuri 0,60. H. Schenk [5], considerînd constant raportul dintre conţinutul de oxid feros din zgură şi cel din baie, a expri-

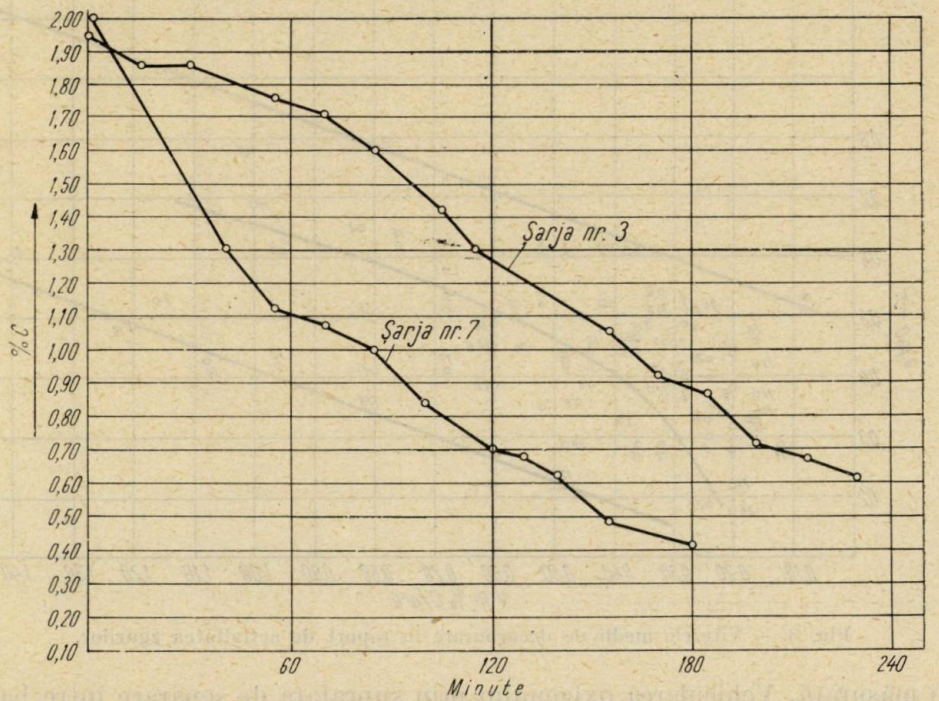


Fig. 2. — Curbele de decarburare a şarjelor nr. 3 cu o aliură neregulată şi durată mai mare şi nr. 7 cu o aliură mai regulată şi durată mai scurtă.

mat viteza interacţiunii chimice dintre oxidul feros din baie şi carbon cu ajutorul relaţiei

$$v = [\mathrm{FeO}]\ [\Sigma\ C]\ k_1 - k_2 P_{co}.$$

Pentru a putea considera în această formulă, la intervale de timp foarte mici, $[\Sigma\ C]$ practic constant [6], va trebui să admitem în acest caz şi că $v = 0$ şi deci că la o anumită valoare a lui P_{co} şi la un anumit conţinut de carbon [FeO] este şi el constant, corespunzînd conţinutului de echilibru. Astfel relaţia îşi păstrează valabilitatea cu toate criticile aduse.

Considerînd că [FeO] ar fi determinat numai de activitatea oxidului feros din zgură şi fără a ţine seama de viteza de difuziune a oxigenului din zgură în baie, obţinem cu ajutorul formulei de mai sus viteze de decarburare foarte mari. Astfel, conţinutul de carbon al unei băi de oţel care ar sta sub o zgură iniţială cu $a_{\mathrm{FeO}} = 0{,}60$ ar scădea de la 1,50 la 1,22%, cu o viteză de decarburare medie de 2,74% C/oră. Aceasta,

avînd o valoare inițială mare, ar scădea pe măsura scăderii conținutului de oxid feros din zgură și din oțel, tinzînd la echilibru către zero.

Difuziunea oxigenului din zgură în baie și prin baie, este un factor limitativ în cinematica decarburării, mărime care însă tehnic, nu poate

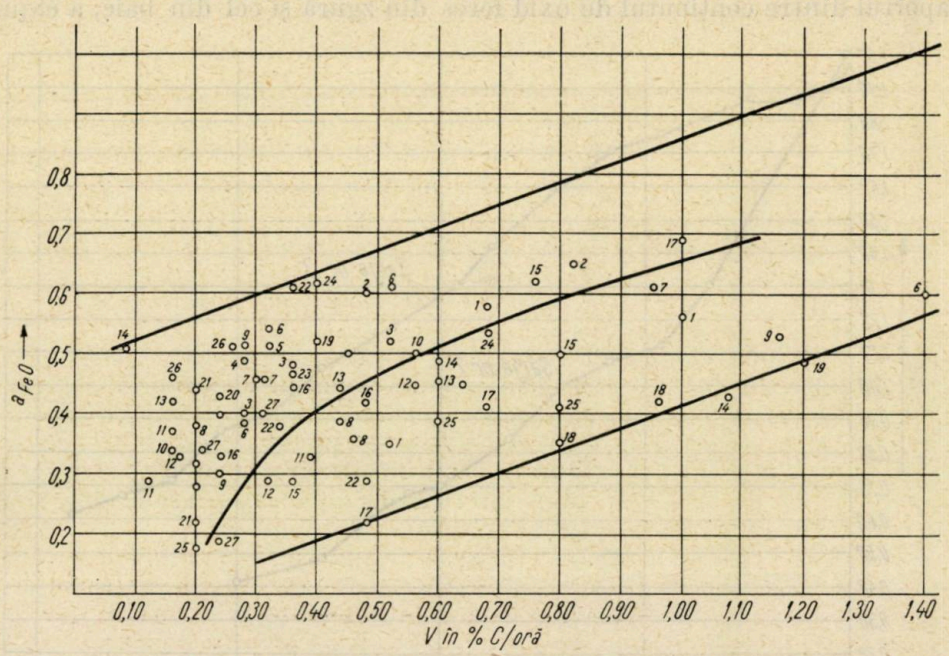


Fig. 3. — Vitezele medii de decarburare în raport de activitatea zgurilor.

fi măsurată. Vehicularea oxigenului prin suprafața de separare între baia metalică și zgură este facilitată în condițiile amestecării provocate de fierbere, prin micșorarea dimensiunilor diferitelor straturi neomogene și reducerea astfel a distanței de transmitere prin difuziune [4].

Creșterea temperaturii are ca efect mărirea vitezei de difuziune a oxigenului în spre limita fazelor, la care se petrece decarburarea. Omogenizarea completă a fazelor, legată de fenomenul de difuziune propriu-zis, se face foarte lent și, din această cauză, apar distanțări apreciabile de starea de echilibru.

Introducerea unor conținuturi mari de oxigen în oțelul fluid nu este dăunător calității, ci, dimpotrivă, prin aceasta e de așteptat [7] să se obțină numeroase acțiuni favorabile, avîndu-se în vedere că proprietățile dezoxidării sînt astăzi mai bine cunoscute. Oxidarea intensă a băii în faza inițială constituie o premisă pentru obținerea unui oțel curat, cu un conținut scăzut atît în ceea ce privește gazele, cît și incluziunile nemetalice. Acesta este, de altfel, motivul pentru care procesele de insuflare cu oxigen se afirmă tot mai mult și din punct de vedere calitativ.

În figura 3 este redată variația vitezei medii de decarburare în funcție de activitatea zgurilor. Cu toată împrăștierea mare a punctelor datorită

depărtării de starea de echilibru ca urmare a fenomenelor de difuziune care se petrec foarte lent, se poate totuși remarca o creștere a vitezei de decarburare cu creșterea domeniilor activității oxidului feros din zgură. Curba care indică media aritmetică a domeniilor de viteze și activități pentru cele 27 de șarje are, la activități peste 0,4, aceeași alură ca și limitele domeniului.

În vederea asigurării unui conținut mai ridicat de oxid feros total în zgurile inițiale și a unei valori mai mari a activității acestuia, s-a preconizat încărcarea unei cantități de minereu deasupra încărcăturii de fier vechi. În afară de cantitatea de minereu încărcată pe vatră care a rezultat din calculul dozării încărcăturii, s-a adăugat deasupra fierului vechi 10—15 kg/t de minereu, care să asigure în zgura de la începutul afinării un conținut de FeO total de cel puțin 15%, în ideea de a obține viteze de decarburare mai mari ca 0,60% C/oră.

S-au urmărit zece șarje a căror curbe de decarburare sînt trecute în diagrama din figura 4, iar zgura primară este dată în diagrama cvasiternară din figura 5.

Dozarea fondanților s-a făcut în vederea plasării zgurilor la topire în domeniul de activitate maximă pentru conținutul respectiv de oxid de fier.

Aceste șarje au la topire o activitate ridicată a oxidului feros și o viteză mai mare de decarburare. Durata afinării celor mai multe din aceste șarje nu trece de 150 min, iar vitezele de decarburare în prima oră sînt cuprinse între 0,60 și 1,12% C/oră.

Fierberea vie de la început favorizează intensificarea schimbului de căldură și deci încălzirea băii metalice, ascensiunea și fluidificarea suspensiilor fine, care sînt oarecum antrenate de bulele de gaze formate și care constituie mijlocul cel mai eficace pentru îndepărtarea hidrogenului și azotului din oțel.

Cele 10 șarje a căror zgură a avut la topire o activitate ridicată a oxidului feros, pe lîngă că au realizat o viteză mai mare de decarburare, prezintă și avantajul regularității curbei de variație a carbonului, așa încît s-a putut prevedea cu mai multă certitudine conținutul acestuia în baie la intervale scurte de timp.

Zgurile reprezentate în figura 1 au fost răcite în lingura de probă în aer. Pentru punerea în evidență a diferiților componenți structurali au fost examinate la microscopul metalografic după șlefuire și atac. Ca mijloace de atac au fost folosiți acidul azotic și alcoolul etilic 1 : 100, acid fluorhidric 1 : 10 și sulfură de amoniu concentrată (8).

În general, toate zgurile prezintă un fond de silicați complecși, olivine fero-calcice, feromagnezine, cu separații primare de diverși componenți în funcție de compoziția chimică, precum și cu diferite faze eutectice. În zgurile primare apar separații de oxizi de fier și de mangan, uneori și de magneziu.

În figura 6, care reprezintă o zgură primară cu 29,65% molare FeO_t și 33,22% molare FeO_t + MnO, apar separații mari de wüstită (I) pe un fond eutectic de olivine și oxizi. Prin scăderea conținutului de FeO_t la 14,17% (fig. 7), separațiile de wüstită (I) se micșorează ca dimensiuni și sînt mai bine individualizate pe fondul eutectic. Alteori, la un conținut

de FeO_t de 18,02% molare (fig. 8), în afară de aceşti oxizi globulari (I) apar şi separaţii vitroase (petele negre) pe acelaşi fond eutectic de olivine.

În zgurile finale (fig. 9), pe fondul eutectic de silicaţi apar separaţii de ortosilicat de calciu ca atare sau descompus în silicat tricalcic (VII). În zgurile care se găsesc într-o poziţie mai apropiată de colţul CaO + + MgO + MnO al diagramei cvasiternare (fig. 10 şi 11) apar separaţii mari de ortosilicat de calciu primar (III) în consecinţă cu monticelitul ($CaO . MgO . SiO_2$) sau cu mervinitul ($CaO . MgO . 2SiO_2$), precum şi

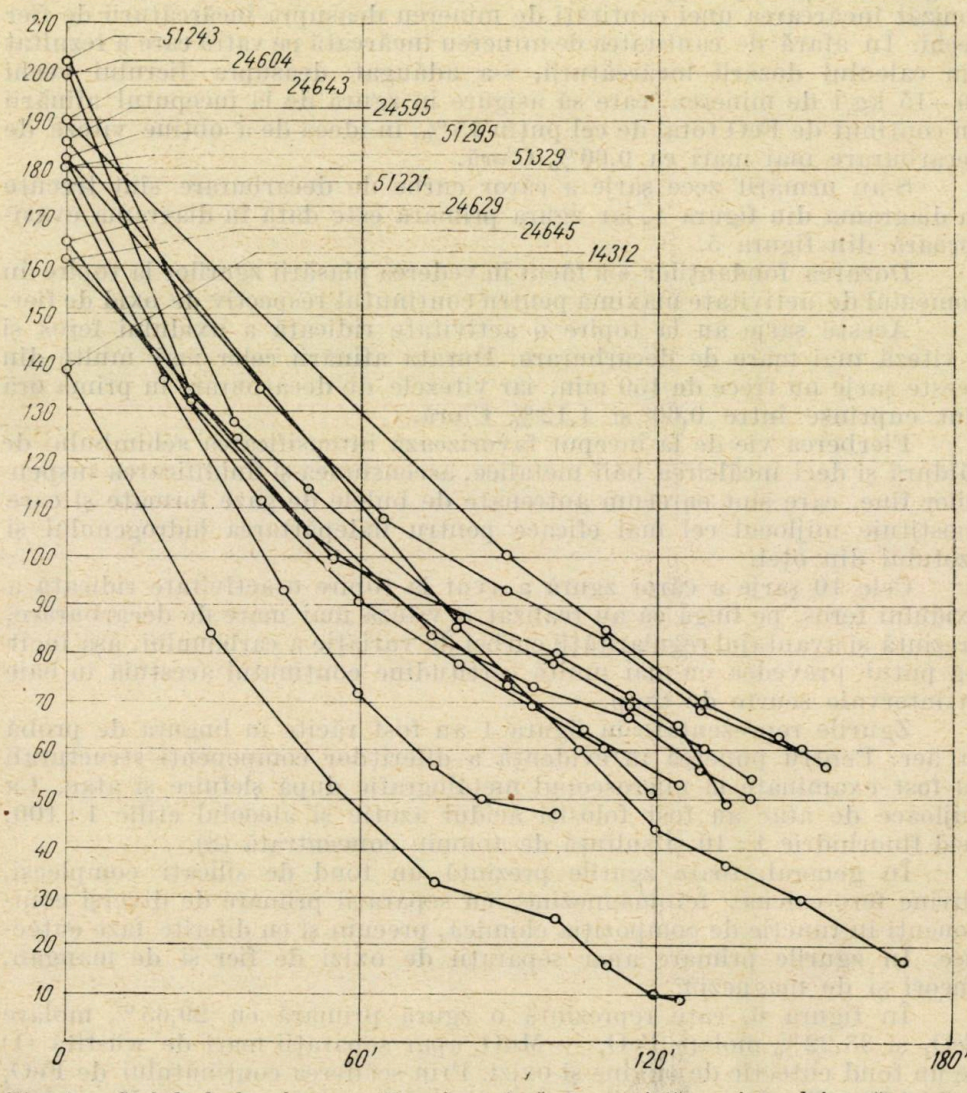
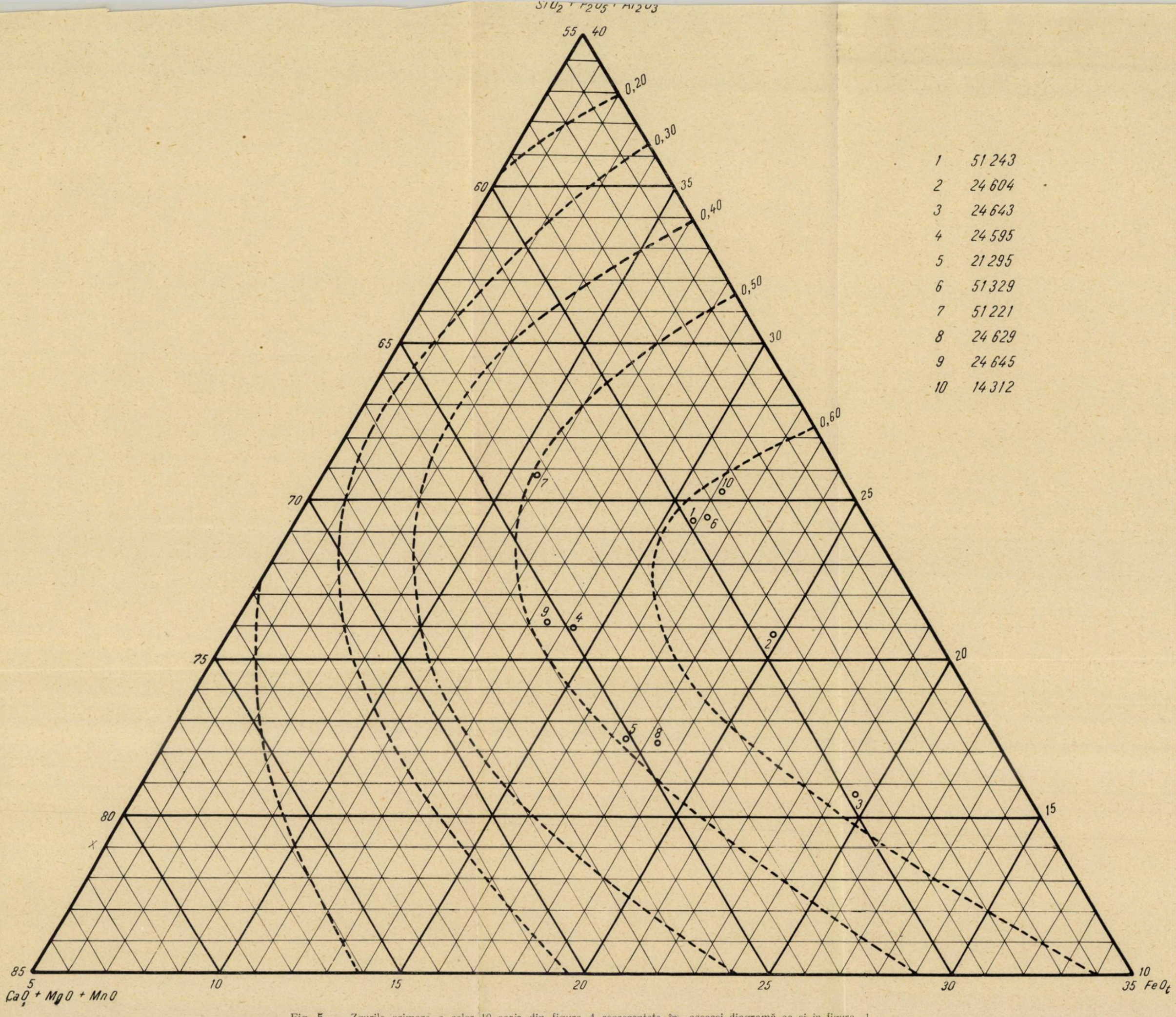


Fig. 4. — Curbele de decarburare a 10 şarje cu încărcarea mixtă a minereului a căror zgură la topire este cea din fig. 5.



1	51 243
2	24 604
3	24 643
4	24 595
5	21 295
6	51 329
7	51 221
8	24 629
9	24 645
10	14 312

Fig. 5. — Zgurile primare a celor 10 şarje din figura 4 reprezentate în aceeasi diagramă ca şi în figura 1.

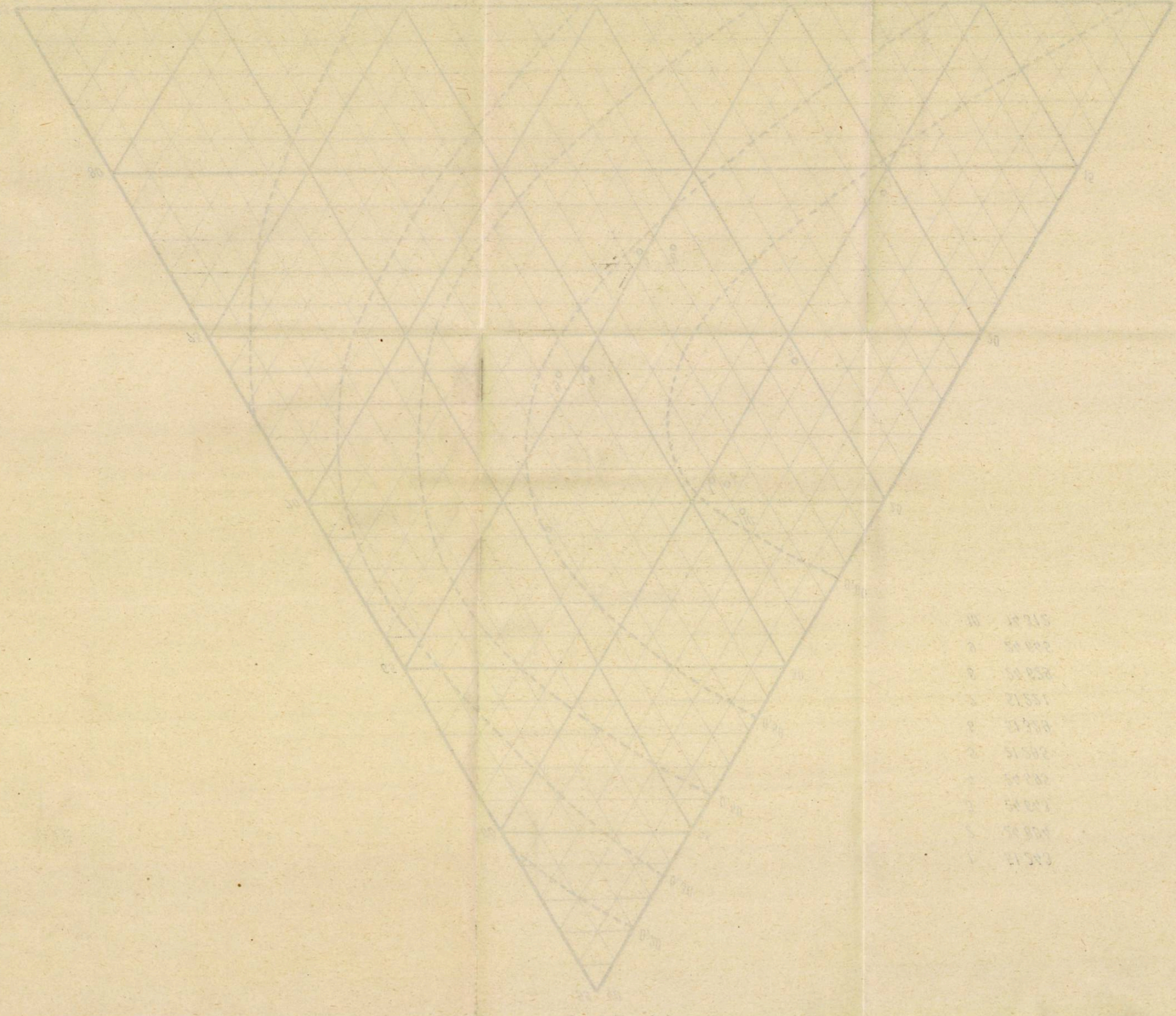
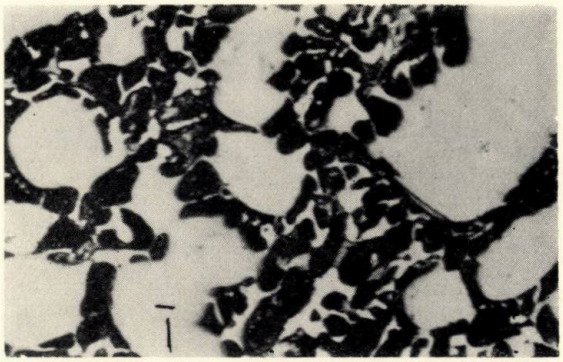


Fig. 6. — Zgura primară a şarjei nr. 17 văzută în secţiune la microscop × 500. Neatacată.



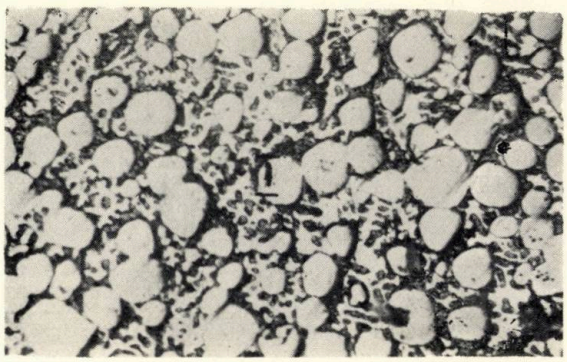


Fig. 7. — Zgura de afinare a şarjei nr. 17 văzută în secţiune la microscop × 300. Atac acid azotic în alcool.

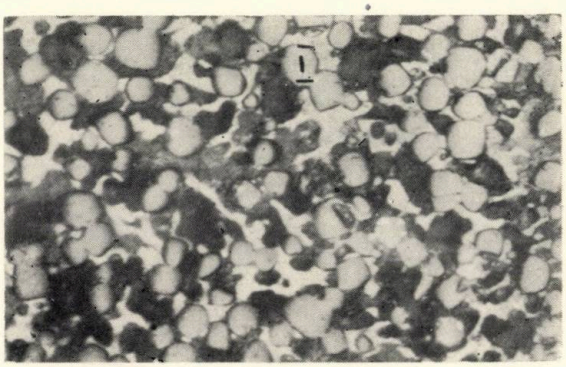


Fig. 8. — Zgura primară a şarjei nr. 27 văzută în secţiune la microscop × 500. Atac acid fluorhidric.

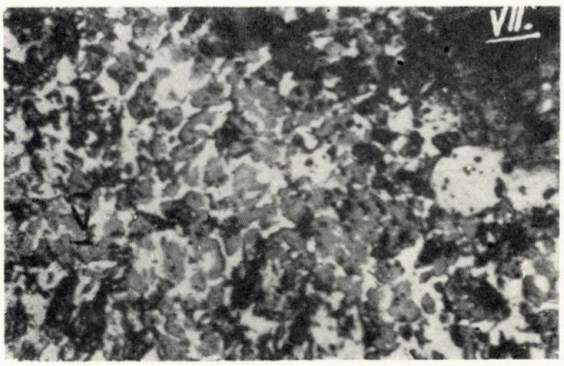


Fig. 9. — Zgură finală a şarjei nr. 22 văzută în secţiune la microscop × 500. Atac sulfură de amoniu.

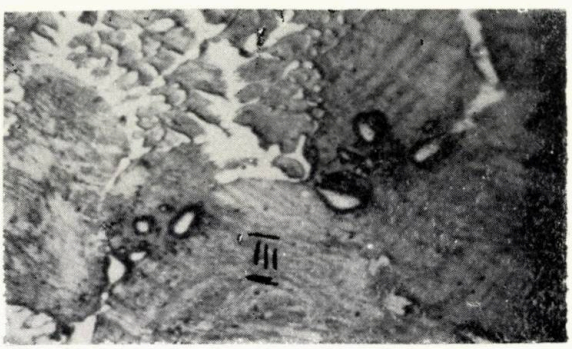


Fig. 10. — Zgura finală a şarjei nr. 25 văzută în secţiune la microscop × 500. Atac sulfură de amoniu.

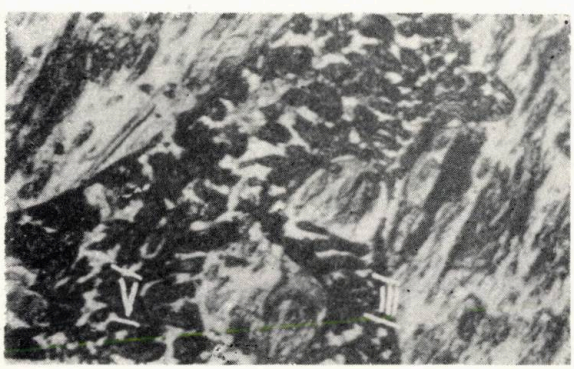
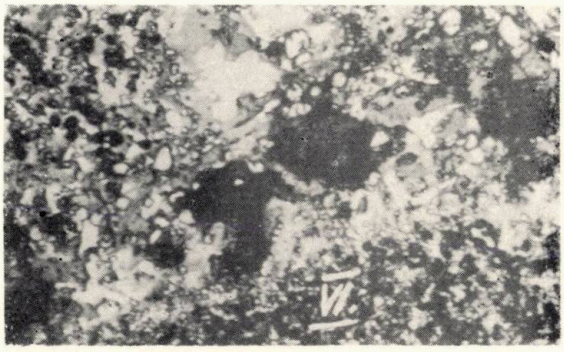


Fig. 11. — Zgura finală a şarjei nr. 21 văzută în secţiune la microscop × 500. Atac acid azotic în alcool.

Fig. 12. — Zgură de afinarea șarjei nr. 27 văzută la microscop × 200. Atac sulfură de amoniu.



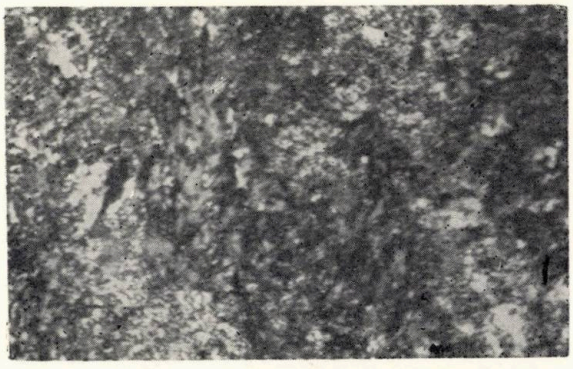


Fig. 13. — Zgură de afinare a șarjei 11 văzută în secțiune la microscop × 800. Atac sulfură de amoniu.

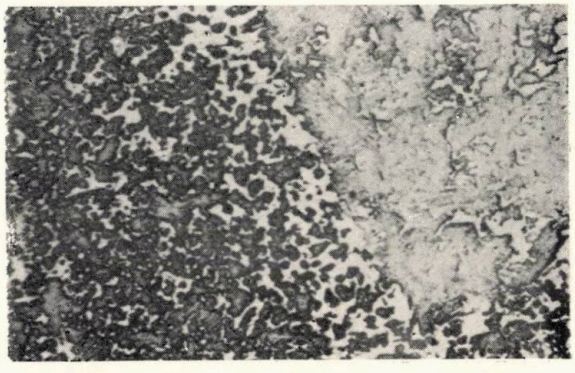


Fig. 14. — Zgură de la șarja 11 cu limita între aceasta și o bucată de var nedisolvat, văzută în secțiune la microscop × 200. Atac sulfură de amoniu.

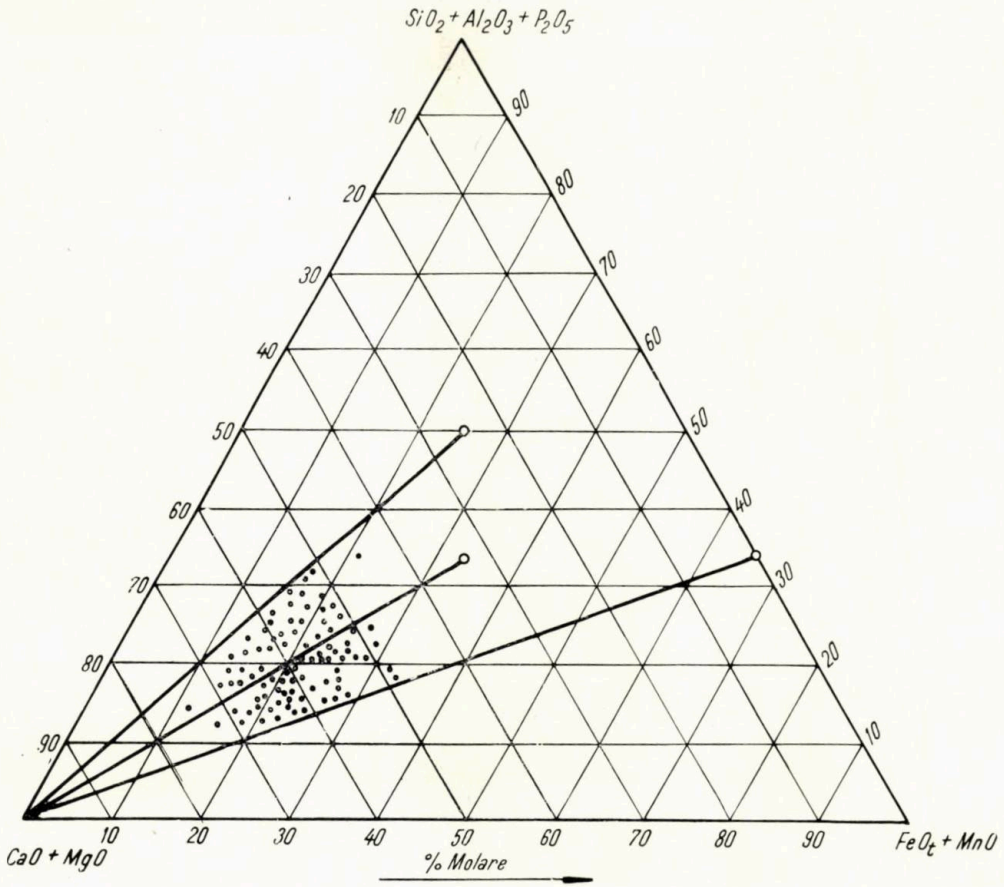


Fig. 15. — Zgurile din 37 şarje într-o diagramă cuasiternară $SiO_2 + Al_2O_3 + P_2O_5 - CaO + MgO - FeO + \frac{144}{160} Fe_2O_3 + MnO$, plasate în jurul conodei $CaO + MgO - CaO\,FeO\,SiO_2$

eutectic de olivină și oxizi. În zguri și mai apropiate de colțul bazic al diagramei ternare apare, pe lîngă ortosilicatul de calciu, și silicatul tricalcic și var încă nedizolvat.

Figura 14 reprezintă limita între zgură și o bucată de var nedizolvat, în care se observă migrațiunea oxizilor nemetalici din zgură către var, precum și o zonă de ortosilicat de calciu între aceștia și varul neatacat.

În cazul introducerii în cuptor în perioada de afinare a varului în bulgări mari, se produc local concentrații mari de oxid de calciu, formîndu-se cristale de ortosilicat, care ulterior nu mai pot fi dizolvate.

În faza inițială, cînd zgura are o bazicitate mai mică, este indicat să avem în vedere la adăugarea varului ca acesta să fie de granulație mai mică pentru a fi ușor dizolvat și pe cît posibil să nu trecem de limita de saturație, pentru a păstra la o bazicitate cît de înaltă fluiditatea maximă a zgurii [9].

Varul ars la temperatură mai scăzută favorizează apariția în structura zgurii a ortosilicatului, respectiv a silicatului tricalcic. Se preconizează în acest scop [10] folosirea fondanților complecși făcuți pe bază de calcar și bauxită sau calcar și oxizi de fier.

Reprezentînd toate zgurile într-o diagramă cvasiternară SiO_2 + + Al_2O_3 + P_2O_5 — CaO + MgO — FeO_t + MnO (fig. 15), observăm că acestea se plasează sensibil în jurul dreptei ce unește vîrful CaO + MgO cu punctul ce ar reprezenta feromonticelitul (CaO . FeO . SiO_2) sau glaukochroitul (CaO . MnO . SiO_2) și nu depășește linia ce-ar uni vîrful CaO + MgO cu fayalitul (2FeO SiO_2) sau tefroitul (2MnOSiO_2) în jos, iar în sus linia ce ar uni același vîrf cu punctul ce ar reprezenta hedebergitul (CaO . FeO . 2SiO_2).

Această grupare a zgurilor în jurul conodei CaO + MgO — CaO . . FeO . SiO_2 este deosebit de semnificativă și explică în mod clar procesul de formare și de evoluție a lor. Într-adevăr, feromonticelitul are punctul de topire congruent la 1 210°C și, ca atare, la temperatura zgurilor din cuptorul Martin poate să dizolve în stare lichidă anumite cantități din oricare dintre componenții sistemului. Oxidul de calciu și de magneziu fiind disponibili în cantități mai mari, este normal ca domeniul zgurilor să se deplaseze în spre colțul CaO + MgO.

Din același motiv, zgurile normale nu vor putea conține nici mai mult FeO_t + MnO și nici $SiO_2Al_2O_3$ + P_2O_5 decît cel din combinațiile care le limitează domeniul. În condițiile căptușelii bazice, numai CaO și eventual MgO se pot găsi în exces.

O importanță deosebită se acordă în literatură [11]—[15] așa-numitei limite de solubilitate a varului. Începînd de la sistemul ternar CaO-SiO_2-FeO și pînă la sisteme mai mult sau mai puțin complexe, este analizată problema apariției și a efectului ortosilicatului de calciu în zguri.

Dacă pe conoda care reprezintă axa domeniului zgurilor am considera două sisteme cvasibinare CaO + MgO—FeO . CaO . SiO_2 și CaO + MgO-MnO . CaO . SiO_2, am putea găsi pentru fiecare sistem un punct-limită de solubilitate a varului, iar între cele două puncte domeniul-limită în funcție de raportul FeO/MnO din zgură. Perpendicularele pe această axă în punctele-limită ne-ar delimita domeniul-limită de solubilitate pentru

zgurile noastre, ceea ce ar fi în concordanță cu ideea că linia limitei de solubilitate nu trebuie să intersecteze perpendicular nici una dintre curbele de izoactivitate a oxidului feros.

În practică se observă în cazul zgurilor complexe că, deși după răcire apare în structura lor ortosilicatul de calciu, ele sînt la temperatura cuptorului Martin (1 600—1 700°C) încă suficient de fluide și mai pot uneori dizolva var. Dacă avem în vedere, pe de altă parte, că prin utilizarea fluorurei de calciu zguri foarte bazice pot fi aduse într-o stare de fluiditate suficientă pentru necesitățile din faza finală a elaborării, importanța limitei de solubilitate a varului devine mai redusă.

Lucrînd în perioada de afinare cu zguri care au o activitate ridicată a oxidului feros pentru micșorarea acestuia în faza finală, pentru reducerea conținutului de oxigen în oțel și pentru obținerea în punctul de oprire a decarburării a unei viteze mici în vederea fixării cu mai multă precizie a compoziției chimice dorite, apar indicate în perioada finală zgurile așazise suprasaturate. Activitatea oxidului feros în zguri suprasaturate poate fi scăzută la 0,2, ceea ce altfel nu ar fi posibil decît cu schimbarea repetată a zgurii și cu formarea unei zguri noi cu un conținut de FeO_t de maximum 3%.

Dacă la dezoxidarea cu ferosiliciu pentru un oțel cu un conținut de siliciu de 0,30 % am adăuga 4,3 kg/t de siliciu, din care rezultă 2,8 kg/t SiO_2 la o cantitate de zgură de 60 kg/t, înseamnă o creștere a conținutului de SiO_2 în zgură cu 2,8 : 0,6 = 4,6 %. În vreme ce această creștere a conținutului de SiO_2 la o zgură saturată ar putea duce la o creștere a activității oxidului feros pînă la 0,50, la zguri suprasaturate această creștere nu duce la mai mult de 0,3. Dacă mai luăm în considerare și schimbarea compoziției zgurii prin materialul din căptușeala căldării, precum și faptul că zgurile nesaturate sînt mai fluide, permițînd mai ușor difuziunea oxidului feros în comparație cu cele suprasaturate, apare și mai îndreptățită utilizarea acestora din urmă. Adaosul de var în căldare nu poate garanta totdeauna protecția oțelului de acțiunea zgurii reactive.

Avînd în vedere că progresele făcute în domeniul materialelor de construcție a cuptoarelor Martin bazice și utilizarea combustibililor cu putere calorică ridicată permit un regim termic mai ridicat, acesta trebuie folosit atît în scopul creșterii productivității, cît și a îmbunătățirii calității oțelurilor. Pentru mărirea vitezei de decarburare, zgurile la topire este indicat să fie cuprinse în domeniul limitat de curba de activitate a oxidului feros cu valoare 0,50 și de linia care unește vîrful curbelor de izoactivitate din diagrama cvasiternară $SiO_2 + Al_2O_3 + P_2O_5 + CaO + MgO + MnO + FeO_t$ (fig. 1). Aceste zguri activează de la început o fierbere vie, fierbere care, în continuare, poate fi susținută prin adaos de minereu în baie.

Pornind cu astfel de zguri în perioada de fierbere cu minereu, fierbere cu viteză de decarburare mai mare ca 0,6 % C/oră, limită de solubilitate a varului nu va putea fi atinsă decît în perioada de fierbere liniștită, și anume către sfîrșitul acesteia. Întrucît, după cum se vede în figura 15, compoziția zgurilor tinde către colțul CaO + MgO al diagramei prin dizolvarea varului, se ajunge în mod inevitabil în domeniul ortosili-

catului de calciu. Este important ca în această perioadă temperatura zgurii să fie în continuă creştere. O scădere a temperaturii zgurii ar duce la scăderea fluidităţii ei prin solidificarea ortosilicatului de calciu.

Zgura finală, în vederea micşorării oxidabilităţii ei, trebuie să se apropie cît mai mult de curba cu valoare de 0,2 a activităţii oxidului feros înspre colţul bazic al diagramei cvasiternare.

BIBLIOGRAFIE

1. А. Л. Клейн, *Минералогический контроль состава шлаков основной мартеновской плавки*. Сталь, *12* (1961).
2. E. T. Turkdogan and J. Pearson, *Activities of Constituents of Iron and Steelmaking Slags*. Journal of the Iron and Steel Institute, March, 1953.
3. G. Husson, *Contribution à l'étude du scories Martin basiques*. Revue de métallurgie, *7—8* (1962).
4. I. Tripşa, *Teoria proceselor siderurgice*. Edit. de stat, didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
5. H. Schenk, *Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse*. Bd. 2, Springer Verlag, Berlin, 1934.
6. A. Rau, *Elaborarea oţelurilor*. Edit. tehnică, Bucureşti, 1963.
7. H. Schenk, *Grundsätzliche Betrachtungen zur Herstellung von qualitativ hochwertigem beruhigtem Stahl*. Stahl und Eisen, *21* (1957).
8. F. Troyer, *Die Schnellbestimmung der Basizität der basischen Siemens-Martin-Schlacken mit Hilfe ihrer Mineral-Paragenesen*. Radex Rundschau, *1/2* (1948).
9. G. Trömel, H. Schäfer und H. Oppenhoff, *Einfluss der Schlackenbildung auf die Leistung und die Entschwefelung beim basischen Siemens-Martin Verfahren*. Stahl und Eisen, *18* (1963).
10. А. Л. Клейн, А. М. Данилов, *Ускорение ассимиляции извести при формировании шлака в основных мартеновских печах*. Сталь, *1*, (1964).
11. F. Körber und W. Oelsen, *Die Schlackenkunde als Grundlage der Metallurgie der Eisenerzeugung*. Stahl und Eisen, *46* (1940).
12. H. v. Ende, F. Bardenheuer und E. Schürmann, *Gleichgewicht zwischen Siemens-Martin Schlacken und Stahlbad*. Stahl und Eisen, *15* (1962).
13. G. Trömel und E. Göri, *Die Bildung der Schlacke beim basischen Siemens-Martin Verfahren*. Stahl und Eisen, *17* (1963).
14. K. S. Speith, *Der derzeitige Stand der Metallurgie des Siemens-Martin Verfahrens*. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, *5* (1963).
15. G. Husson, *Évolution des laitiers Martin*. C.D.S., *9* (1964).

INFLUENȚA NUMĂRULUI DE TRECERI LA LAMINARE ASUPRA REZISTENȚEI, PLASTICITĂȚII, MICROSTRUCTURII ȘI STRUCTURII CRISTALINE FINE ALE OȚELURILOR SILICIOASE SUPUSE TRATAMENTULUI TERMOMECANIC LA TEMPERATURI SUPERIOARE (TTMTS)

DE

NICOLAE SASSU

candidat în științe tehnice
Ministerul Industriei Construcțiilor de Mașini

Cercetările au arătat că prin creșterea treptată a gradului de deformare, în cazul aplicării TTMTS, proprietățile mecanice se modifică în mod considerabil [1], [2]. Chiar și la o creștere a gradului de deformare de numai 50%, caracteristicile de rezistență și de plasticitate sînt mult superioare în comparație cu cele obținute după tratamentul termic obișnuit. Crescînd în continuare gradul de deformare, indicatorii rezistenței cresc într-o măsură și mai mare. Din acest punct de vedere, se consideră rațională folosirea unor grade de deformare cît mai mari, pentru obținerea unor caracteristici mecanice superioare.

Acest caz prezintă însă o serie de greutăți din punct de vedere tehnologic. Pentru a putea lamina semifabricatul dintr-o singură trecere cu un grad de deformare de 70, 85% sau chiar mai mare, sînt necesare laminoare destul de puternice.

În afară de aceste considerente trebuie avut în vedere că, la grade mari de deformare realizate dintr-o singură trecere, pachetele de alunecare se obțin grosolane, avînd o mare extensiune, iar deformarea în secțiunea semifabricatelor, de obicei, are loc în mod neuniform. În locurile în care deformarea are loc într-o măsură mai mare, blocurile care se formează sînt dispuse cu grade mari de orientare unul față de celălalt, iar densitatea defectelor rețelei cristaline (dislocației), deși se obține mare, totuși defectele se vor concentra, formînd aglomerări grosolane la granițele blocurilor, obținîndu-se astfel o repartizare neuniformă a lor.

După operația de călire se obține o structură eterogenă, în care defectele rețelei cristaline vor fi repartizate în mod neuniform. Datorită influ-

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 257 – 268, București, 1965.

enței negative a acestor factori, după TTMTS cu laminarea dintr-o singură trecere, caracteristicile de rezistență, deși se obțin ridicate în comparație cu tratamentul termic obișnuit, sînt totuși nesatisfăcătoare [3].

Greutățile care apar în cazul aplicării TTMTS cu grade mari de deformare (dintr-o singură trecere) pot fi eliminate prin aplicarea laminării din mai multe treceri.

Este mult mai ușor din punct de vedere tehnologic să se deformeze metalul din cîteva treceri : de asemenea, în acest caz nu se necesită laminoare atît de puternice ca în cazul aplicării unui grad de deformare de 70—85% dintr-o singură trecere. Realizarea deformării succesive creează posibilitatea folosirii unor laminoare mai puțin puternice, de asemenea condiționează apariția în metal a unor tensiuni interne relativ mici, împiedicînd astfel formarea micro- și macrofisurilor, respectiv ruperea metalului. În acest caz se asigură obținerea unei deformări uniforme în toată masa metalului și o mai mare omogenitate a structurii cristaline fine, favorizînd creșterea rezistenței la rupere.

Pentru verificarea acestor ipoteze s-a studiat influența a două și trei treceri, suma deformațiilor fiind egală cu cea realizată dintr-o singură trecere.

Oțelul F. Compoziția chimică a oțelurilor folosite în cercetare este arătată în tabela 1. Deformarea plastică a semifabricatelor în stare aus-

Tabela 1

Compoziția chimică a oțelurilor cercetate

Denumirea convențională a oțelurilor	Numărul șarjei	Conținutul elementelor în %				
		C	Si	Mn	Cr	Ni
		GRUPA I				
A	958	0,48	2,20	0,87	⩽0,20	0,10
B	959	0,57	2,10	0,87	„	0,086
C	2 007	0,66	2,14	0,77	„	⩽0,20
		GRUPA II				
D	2 008	0,58	1,60	0,81	„	„
E	2 009	0,62	2,16	0,85	„	„
F	2 010	0,59	2,65	0,83	„	„
		GRUPA III				
G	2 181	0,45	1,37	0,90	„	„
H	2 213	0,50	1,41	0,80	„	„
I	2 273	0,53	1,42	0,89	„	„
		GRUPA IV				
J	2 359	0,49	0,99	0,80	„	„
K	2 215	0,47	1,34	0,81	„	„
L	2 360	0,50	1,71	0,82	„	„

tenitică s-a realizat prin laminare cu o viteză de 13,5 m/min. Temperatura de încălzire a semifabricatelor a fost de 940—960°C. După terminarea laminării, semifabricatele obținute au fost supuse imediat călirii.

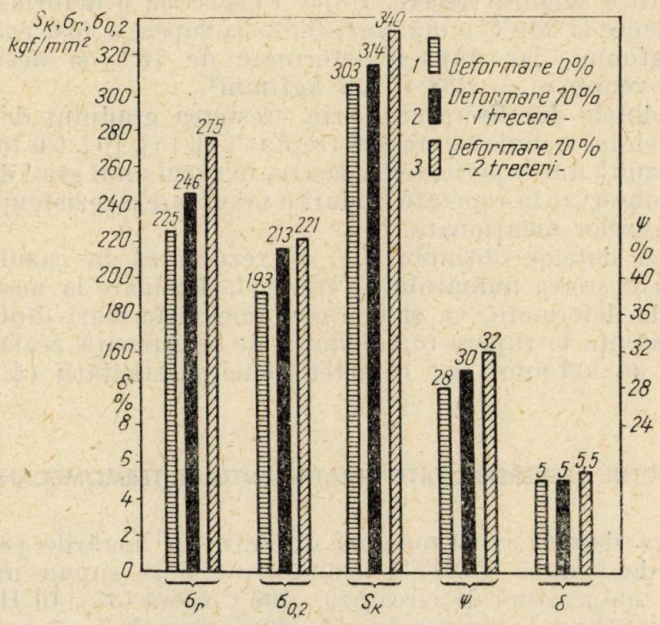


Fig. 1. — Proprietățile mecanice ale oțelului *F* după aplicarea TTMTS:

1 — deformare 0%, călire de la 950°C, revenire 200°C o oră; *2* — deformare 70% dintr-o singură trecere la 950°C, călire, revenire 200°C o oră; *3* — deformare 70% din două treceri la 950° C, călire, revenire 200° C o oră.

În figura 1 sînt prezentate rezultatele încercărilor la tracțiune mecanică ale epruvetelor supuse TTMTS cu o deformare de 70%, realizată atît dintr-o singură trecere, cît și din două treceri.

Din figură rezultă că aplicarea TTMTS cu realizarea deformării plastice din două treceri este mult mai eficace, deoarece atît caracteristicile de rezistență cît și plasticitatea oțelului cresc. După cît se pare, recristalizarea de gradul II nu a avut loc în acest caz, cu toate că timpul necesar laminării din două treceri a fost dublu în comparație cu laminarea dintr-o singură trecere.

Trebuie menționat că prin încercarea epruvetelor la întindere nu s-au observat cazuri de rupere fragilă și nici ruperea epruvetelor datorită micro- sau macrofisurilor așa cum s-a văzut după aplicarea TTMTS, la care deformarea (70%) s-a realizat dintr-o singură trecere.

Un factor important îl constituie și faptul că în cazul deformării plastice cu un grad mare de reducere este posibil ca recristalizarea să devină mai intensivă decît în cazul unei deformări mai moderate.

S-a ales pentru cercetare oțelul *F*, deoarece, după aplicarea TTMTS cu o deformare de 70 % dintr-o singură trecere, s-a observat o micșorare a rezistenței la rupere în comparație cu deformarea la 50 %, de asemenea realizată dintr-o singură trecere. După TTMTS cu o deformare de 50 %, călire și revenire la 200°C o oră, rezistența la rupere a fost egală cu σ_r = 275—280 kgf/mm², iar după o deformare de 70% și aceeași temperatură de revenire σ_r = 238 — 252 kgf/mm².

După datele din literatură, prin creșterea gradului de deformare, rezistența oțelului trebuie să crească treptat [4], [5], [6]. Cu toate acestea, după cum rezultă din experiențele noastre, în cazul unui grad de deformare de 70 %, s-a observat în repetate rînduri o micșorare a rezistenței la rupere, urmare a cauzelor menționate.

Pe baza datelor obținute (fig. 1) rezultă că în cazul deformării plastice, prin creșterea numărului de treceri la laminare la aceeași valoare a gradului de deformare, ca și în cazul unei deformări dintr-o singură trecere, rezistența la rupere (σ_r) și limita de rezisteanță reală (*Sk*) cresc în medie cu 30 kgf/mm², iar caracteristicile plasticității (ψ și δ) nu se micșorează.

EFECTUL „REVERSIBILITĂȚII" TRATAMENTULUI TERMOMECANIC

Pe baza datelor experimentale obținute în lucrările [8], [19], s-a stabilit că, dacă după TTMTS semifabricatele se supun unei reveniri ridicate la o temperatură de circa 540—560°C o oră (37—40 HRc) și apoi din nou se reîncălzesc la temperatura de 900°C timp de 4—5 min la această temperatură, urmată de o răcire rapidă în apă și revenire la 200°C o oră, rezistența la rupere nu se micșorează și se menține egală cu cea obținută direct după TTMTS (acesta este așa-numitul efect de „reversibilitate").

Cercetarea structurii cristaline fine a arătat că TTMTS micșorează influența temperaturii de revenire asupra creșterii blocurilor; acestea se mențin mici chiar la temperaturi relativ ridicate în comparație cu tratamentul termic obișnuit. Acest fenomen explică într-o oarecare măsură „reversibilitatea" tratamentului termomecanic.

Rezultate asemănătoare s-au obținut și în cazul particular al cercetării oțelului *F* după o altă schemă de deformare, și anume deformare 70 % din trei treceri, răcire la aer, reîncălzirea semifabricatelor pînă la 900°C cu o menținere de 5 min la această temperatură, urmată de o călire rapidă în apă (fig. 2).

Analiza roentgenostructurală (tabela 2) confirmă că și în acest caz mărimea blocurilor are o valoare deosebit de mică, iar densitatea defectelor rețelei cristaline se menține ridicată, fapt ce explică efectul de reversibilitate observat. În această variantă, durata de timp necesară pentru efectuarea laminării (trei treceri) este mult mai mare decît în cazul laminării dintr-o singură trecere. De asemenea trebuie avut în vedere că prin răcirea semifabricatelor la aer s-au creat condiții favorabile recristalizării grăunților de austenită, deoarece în acest caz oțelul nu s-a călit (n-a avut loc procesul de autocălire, duritatea fiind egală cu 30—35 HRc). Prin reîncălzirea

oțelului pînă la 900°C și menținerea lui timp de 5 min la această temperatură, s-au creat din nou condiții optime procesului de recristalizare. Cu toate acestea, după cum au confirmat experiențele noastre, caracteristicile oțelului nu s-au micșorat, obținîndu-se o rezistență la rupere de

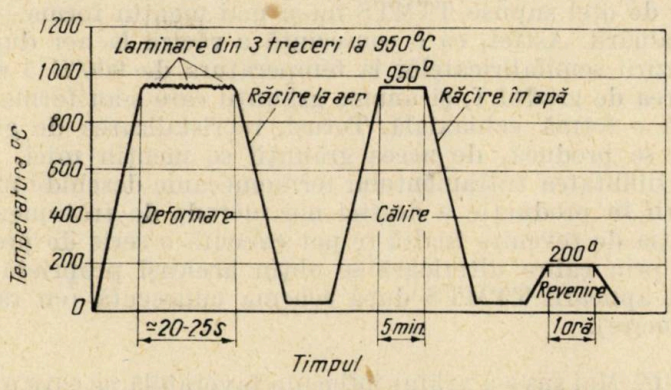


Fig. 2. — Schema de deformare în cazul aplicării TTMTS („efectul reversibilității").

275 kgf/mm², adică egală cu cea obținută după tratamentul termomecanic realizat după schema cunoscută (cu răcire bruscă după deformare).

Cercetările efectuate asupra microstructurii oțelului au avut drept scop de a determina forma reală a grăunților de austenită după TTMTS.

Tabela 2

Rezultatele cercetării structurii cristaline fine a oțelului *F* supus TTMTS

Denumirea convențională a oțelului	Gradul de deformare %	Temperatura de revenire °C	Numărul de treceri la laminare	Conținutul elementelor %			$\beta_1 \cdot 10^{-3}$ rad	$\beta_2 \cdot 10^{-3}$ rad	$D \cdot 10^{-6}$ cm	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^{-3}$ rad	$\rho \cdot 10^{11}$ cm²/cm³
				C	Si	Mn					
F	0	200	0	0,59	2,65	0,83	13,75	30,50	2,96	3,120	3,780
	70	200	1				15,70	28,65	1,52	1,360	4,940
	70	200	2				16,55	28,65	1,35	0,975	5,480
	70	200	3				19,20	30,50	1,09	0,210	7,360

Pentru punerea în evidență a grăunților de austenită s-a folosit un reactiv special, și anume o soluție saturată a acidului picric în xilen [15].

Analiza metalografică a oțelului *F*, a arătat că, prin creșterea numărului de treceri la laminare, mărimea grăunților de austenită se micșorează în mod treptat; de asemenea se observă și o schimbare a formei lor, alungindu-se în direcția laminării (fig. 3 *a* și *b*).

În cazul aplicării TTMTS — deformare prin laminare din trei treceri — temperatura după laminare coboară sub temperatura de călire, ceea ce reclamă efectuarea TTMTS după schema din figura 2.

De aceea, așa cum rezultă din figura 3 *c*, grăunții de austenită ai epruvetelor de oțel supuse TTMTS nu-și mai mențin forma — alungire în direcția laminării. Astfel, ca o consecință a răcirii la aer după laminare și a reîncălzirii semifabricatelor la temperatura de 900°C 5 min, are loc recristalizarea de gradul I, și anume grăunții care s-au format prin laminare capătă o formă echiaxială. Totuși, recristalizarea de gradul II nu reușește să se producă, de aceea grăunții se mențin mici.

Reversibilitatea tratamentului termomecanic deschide mari perspective aplicării în producție a acestei noi metode de tratament, deoarece după operația de revenire înaltă se pot executa o serie de prelucrări mecanice, iar prin călire ulterioară se obțin aceleași proprietăți mecanice ca în cazul aplicării TTMTS după schema cunoscută (cu răcire bruscă după deformare).

Oțelul C. Mai sus s-a arătat influența favorabilă pe care o are mărirea numărului de treceri la laminare asupra creșterii rezistenței la rupere și asupra caracteristicilor de plasticitate (ψ și δ).

Pe baza datelor obținute în lucrările [2], [3] se poate trage concluzia că, chiar în cazul aplicării TTMTS cu realizarea deformării plastice dintr-o singură trecere, se poate obține o considerabilă rezistență la rupere prin menținerea unei plasticități satisfăcătoare în comparație cu tratamentul termic obișnuit. Cu toate acestea, au fost și cazuri cînd, chiar după TTMTS (după temperaturi joase de revenire), s-a obținut o plasticitate nesatisfăcătoare.

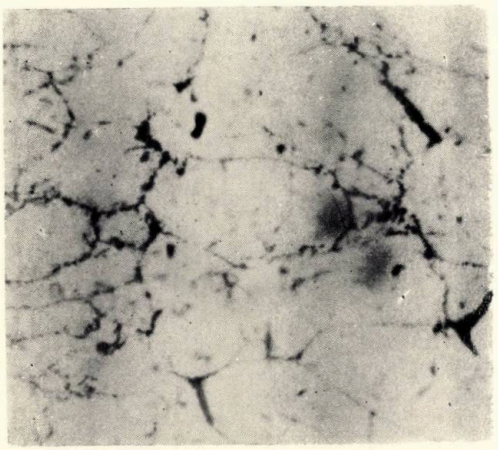
Astfel, de exemplu, după aplicarea TTMTS la oțelul C cu un grad de deformare de 50, 70 și 85%, revenire 200°C o oră, s-a obținut alungirea specifică $\delta = 3\%$ și gîtuirea specifică $\psi = 16\%$ (fig. 4); aceste valori sînt inferioare normelor admise oțelurilor de arcuri, care prevăd: $\psi = 25\%$ și $\delta = 5\%$ [7].

După tratamentul termic obișnuit (0% deformare) și revenire la 200°C o oră, toate epruvetele au fost supuse încercărilor mecanice; s-a observat că în acest caz ruperea fragilă a epruvetelor are loc chiar și după aplicarea unor reveniri la temperaturi relativ ridicate (300 și 400°C). Creșterea plasticității oțelului C după aplicarea TTMTS cu o deformare de 50 și 85% s-a observat numai după o revenire la temperatura de 300 și 400°C, iar după o deformare de 70%, realizată dintr-o singură trecere (datorită cauzelor menționate mai sus), îmbunătățirea caracteristicilor de plasticitate s-a observat numai după o revenire la temperatura de 400°C.

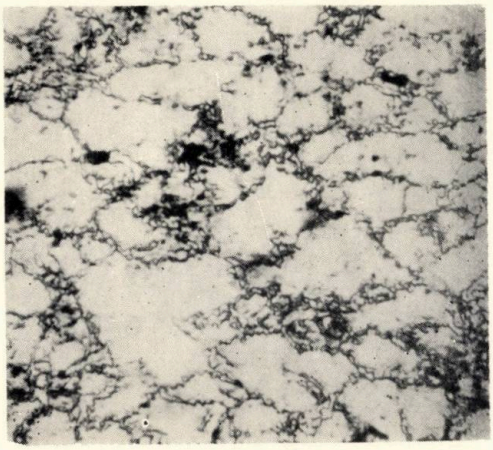
După cîte se pare, obținerea unor caracteristici de plasticitate inferioare atît după tratamentul termic obișnuit, cît și după TTMTS este determinată de conținutul de carbon ridicat al oțelului C: 0,66% C (fiind cel mai ridicat conținut de carbon în oțelurile cercetate; vezi tabela 1).

Fig. 3. — Mărimea grăunților de austenită ai oțelului *F* în funcție de numărul de treceri la laminare, × 450 ; încălzire pînă la 950°C, deformare 70 %, călire, revenire 200° C o oră :

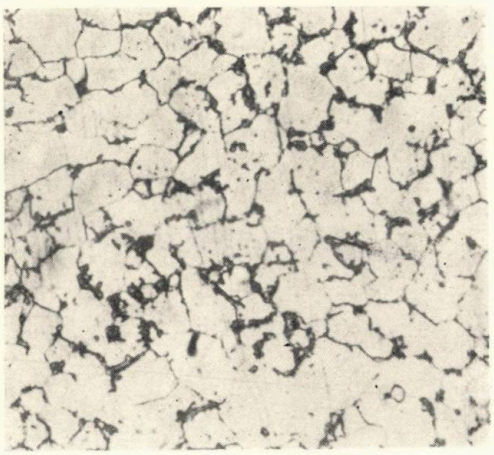
a — deformare 70% dintr-o singură trecere ; *b* — deformare 70% din două treceri ; *c* — deformare 70% din trei treceri.



a.



b.



c.

Prin aplicarea TTMTS cu realizarea deformării din mai multe treceri s-au obținut în toate cazurile valori superioare ale caracteristicilor de plasticitate. De aceea, și în acest caz, acest procedeu de tratament

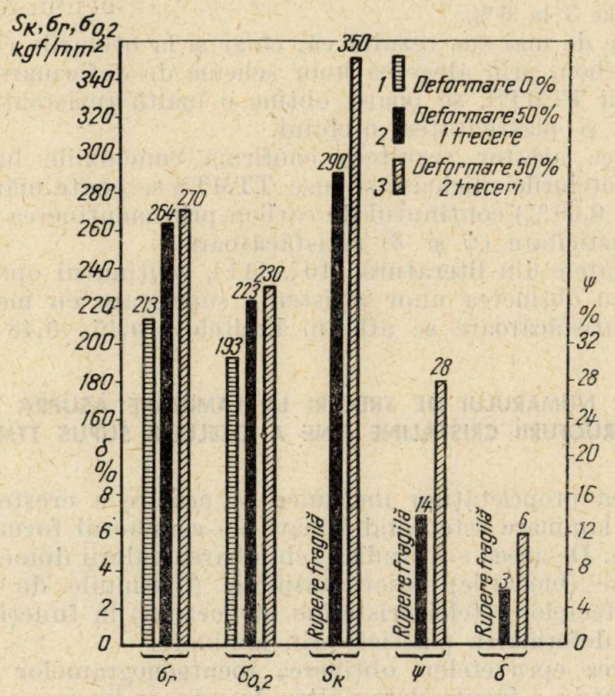


Fig. 4. — Proprietățile mecanice ale oțelului C după aplicarea TTMTS:

1 — deformare 0 %, călire de la 950°C, revenire 200°C o oră; *2* — deformare 50% dintr-o singură trecere la 950°C, călire, revenire 200°C o oră; *3* — deformare 50% din două treceri la 950°C, călire, revenire 200°C o oră.

termomecanic ar putea duce la o îmbunătățire a caracteristicilor de plasticitate.

Pentru verificarea acestor ipoteze, epruvetele oțelului C au fost supuse TTMTS (în aceleași condiții ca la aplicarea TTMTS cu deformare 50 % dintr-o singură trecere) cu o deformare de 50 % din două treceri. Rezultatele încercărilor mecanice sînt arătate la figura 4. Din figură rezultă că, în cazul deformării plastice din mai multe treceri, rezistența la rupere crește în medie de la 260 kgf/mm² la 270 kgf/mm², iar limita de curgere convențională de la 223 la 230 kgf/mm². Această creștere este relativ mică, însă prin aplicarea acestui procedeu de tratament termomecanic crește în mod deosebit limita de rezistență reală (Sk), caracteristică foarte importantă pentru determinarea stabilității în exploatare și care, evident, are o însemnătate mult mai mare decît limita de rezistență (σ_r) care determină de obicei [8].

Limita de rezistență reală (Sk) crește de la 290 la 350 kgf/mm^2, și anume cu 60 kgf/mm^2.

În afară de aceasta, crește în mod deosebit plasticitatea oțelului. Astfel, gîtuirea specifică crește de la 12—16 % la 25—28 %, iar alungirea specifică de la 3 la 6 %.

Din cele de mai sus rezultă că, chiar și la oțelurile cu un conținut ridicat de carbon, prin alegerea unor scheme de deformare raționale, în cazul aplicării TTMTS, se poate obține o înaltă rezistență, crescînd în același timp și plasticitatea oțelului.

Obținerea acestor rezultate confirmă concluziile lucrării [9], și anume că în oțelurile silicioase supuse TTMTS se poate mări în mod simțitor (pînă la 0,60 %) conținutul de carbon prin menținerea unor caracteristici de plasticitate (ψ și δ) satisfăcătoare.

După datele din literatură [10], [11], conținutul optim de carbon în oțel pentru obținerea unor rezistențe superioare cu menținerea unei plasticități satisfăcătoare se află în limitele $\sim$ 0,45—0,48 %.

INFLUENȚA NUMĂRULUI DE TRECERI LA LAMINARE ASUPRA SCHIMBĂRII STRUCTURII CRISTALINE FINE A OȚELULUI SUPUS TTMTS

Creșterea proprietăților mecanice ca urmare a creșterii numărului de treceri la laminare este condiționată de caracterul formării structurii cristaline fine. De aceea s-a studiat schimbarea valorii domeniului coerent de dispersiune (blocurile), microtensiunile (tensiunile de gradul II) și densitatea defectelor rețelei cristaline (dislocației) în funcție de numărul de treceri la deformarea plastică prin laminare.

Pregătirea epruvetelor, obținerea roentgenogramelor și prelucrarea datelor obținute s-a făcut analog celor descrise în lucrarea [2].

În figura 5 sînt arătate rezultatele cercetării structurii cristaline fine a oțelului F după aplicarea TTMTS. Rezultă că prin creșterea numărului de treceri la laminare la aceeași valoare a gradului de deformare (70 %), ca și în cazul unei deformări realizate dintr-o singură trecere, valoarea domeniului coerent de dispersiune (blocurile) se micșorează. Astfel, dacă la o singură trecere mărimea blocurilor a fost egală cu $1{,}52 \cdot 10^{-6}$ cm, la două treceri ea s-a micșorat pînă la $1{,}35 \cdot 10^{-6}$ cm.

Prin creșterea numărului de treceri, tensiunile de gradul II se micșorează simțitor. După o singură trecere la laminare, mărimea lor a fost egală cu $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ rad, iar după aceeași deformare (70 %), realizată însă din două treceri, tensiunile de gradul II se micșorează pînă la $0{,}975 \cdot 10^{-3}$ rad. Acestea confirmă rezultatele lucrării [12], și anume că la mărimi mici ale blocurilor în materialele durificate („ecruisate") corespund valori mici și microtensiunilor, și de asemenea concordă cu lucrarea [13], în care se menționează că microtensiunile nu au un rol determinant în metalele supuse durificării.

Analiza roentgenostructurală a arătat de asemenea că, prin creșterea numărului de treceri la deformare în cazul aplicării TTMTS, densitatea defectelor rețelei cristaline (dislocației) crește. Dacă după o singură trecere

densitatea dislocației a fost de $5{,}0 \cdot 10^{11}$ cm²/cm³, după două treceri ea crește pînă la $5{,}5 \cdot 10^{11}$ cm²/cm³ la aceeași valoare a deformației (70%).

După cum s-a arătat mai sus, s-au efectuat experiențe asupra aplicării TTMTS și după alte scheme de deformare în afara celor clasice, și

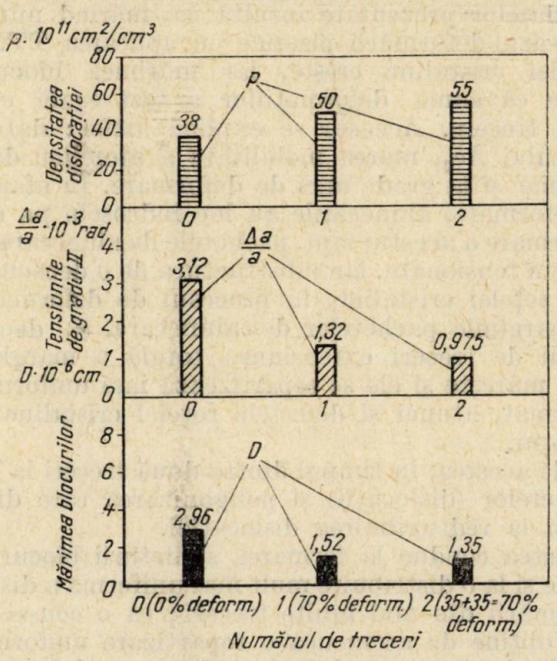


Fig. 5. — Dependența mărimii blocurilor, tensiunilor de gradul II și densității dislocației oțelului *F* față de numărul de treceri la laminare:

0 — deformare 0%, călire la 950° C, revenire 200° C o oră, *1* — deformare 70% — dintr-o singură trecere — călire, revenire 200° C o oră; *2* — deformare 70% — din două treceri — la 950° C, călire, revenire 200° C o oră.

anume: deformare 70% din trei treceri (la 950°C), răcire la aer, reîncălzirea semifabricatului pînă la 900°C cu o menținere de 5 minute la această temperatură, urmată de o răcire în apă (fig. 2). Prin aplicarea acestei metode de tratament termomecanic s-au obținut rezultate mult mai bune în comparație cu tratamentul termomecanic după regimul cunoscut (deformare urmată de o călire rapidă).

În tabela 2 sînt prezentate elementele structurii cristaline fine, obținute prin aplicarea tratamentului termomecanic după regimul menționat. Rezultă că, după o deformare de 70% din trei treceri, mărimea blocurilor este egală cu $1{,}10 \cdot 10^{-6}$ cm. În comparație cu rezultatele obținute prin cercetarea diferitelor regimuri de tratament termomecanic, aceasta reprezintă cea mai mică valoare a mărimii blocurilor. De asemenea tensiunile de gradul II sînt minime în acest caz și anume egale cu $0{,}21 \cdot 10^{-3}$ rad.

Cercetarea structurii cristaline fine a arătat că prin aplicarea acestei metode de tratament termomecanic creşte în mod deosebit densitatea defectelor reţelei cristaline. Astfel, după o singură trecere la laminare (70 % deformare), densitatea dislocaţiei a fost egală cu $5{,}10 \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3, iar după trei treceri ea a crescut pînă la $7{,}4 \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3.

Pe baza datelor prezentate rezultă că, mărind numărul de treceri la laminare în cazul deformării plastice cu aplicarea TTMTS, densitatea defectelor reţelei cristaline creşte, iar mărimea blocurilor se micşorează, cu toate că suma deformaţiilor a fost egală cu cea realizată dintr-o singură trecere. Aceasta se explică astfel: datorită deformării deasupra punctului Ac_3, marea mobilitate a atomilor duce la formarea substructurii chiar şi la grade mici de deformare. În afară de aceasta, la fiecare nouă deformare, alunecările au loc îndeosebi pe noi suprafeţe de alunecare. Ca urmare a acestui fapt, pachetele de alunecare se obţin extrem de fine, mai puţin tensionate, iar substructura de o deosebită dispersie [3].

Defectele reţelei cristaline, în procesul de deformare se formează, de regulă, la marginile pachetelor de alunecare, şi, deoarece prin creşterea numărului de treceri extensiunea totală a marginilor pachetelor de alunecare se măreşte şi ele se repartizează mai uniform în toată masa metalului deformat, atunci şi defectele reţelei cristaline se repartizează mult mai uniform.

În afară de acestea, în timpul dintre două treceri la laminare are loc deplasarea defectelor (dislocaţii) şi poligonizarea care duce la formarea subgrăunţilor şi la redistribuirea dislocaţiei.

Toate acestea conduc la formarea structurii blocurilor cu un înalt grad de dispersie şi la o distribuire mult mai uniformă a dislocaţiei în metalul supus deformării din mai multe treceri; ca o consecinţă a acestora, după călire se obţine de asemenea o repartizare uniformă a defectelor.

Creşterea rezistenţei metalului ca urmare a deformării plastice este condiţionată nu numai de existenţa în metal a unei densităţi mari a dislocaţiei, cu toate că densitatea mare a dislocaţiei constituie o condiţie necesară durificării (aceasta este însă o condiţie insuficientă), însă este necesară şi o anumită repartizare a densităţii defectelor reţelei cristaline.

A. H. Kotrell în lucrarea sa [14] arată că prin prezenţa unui număr determinat de dislocaţii în cristale şi printr-o repartizare corespunzătoare a lor, are loc o puternică durificare, deoarece se creează obstacole pentru deplasările interatomice în cristale.

Se poate considera că în cursul desfăşurării tratamentului termomecanic se dezvoltă două procese, unul din ele ducînd la durificarea metalului („ecruisarea"), iar celălalt la înmuierea lui („repausul", caracterizat de transformările care au loc în perioada de timp dintre cele două deformări).

În procesul de „repaus", numărul defectelor reţelei cristaline care s-au format în timpul deformării plastice nu se schimbă, ci se modifică numai modul lor de dispunere în metal.

Proprietăţile metalului, după cum se ştie, depind în mod deosebit de caracterul repartizării dislocaţiei. Prin urmare, procesul de „repaus", însoţind în mod inevitabil procesul de deformare plastică la temperaturi

superioare, conduce spre o structură de dislocare care favorizează creșterea proprietăților de rezistență și de plasticitate ale metalului [15].

În unele lucrări [16], [17], [18] s-a arătat influența negativă a procesului de recristalizare asupra rezultatelor tratamentului termomecanic. În cercetarea noastră se poate ca procesul de recristalizare să fi scăzut într-un anumit grad rezistența austenitei ecruisate ; totuși, combinarea succesivă a unor deformări mici cu recristalizarea metalului constituie o metodă simplă și eficace pentru atingerea unor deformări mari, respectiv atingerea unor proprietăți mecanice superioare ale oțelului, împiedicînd în același timp, apariția în metal a tensiunilor interne, precum și formarea micro- și macrofisurilor.

Astfel, se creează posibilitatea realizării unei deformări considerabile a austenitei deasupra temperaturii Ac_3. Rezultă deci că atingerea unor grade de deformare mari în cazul aplicării TTMTS fără apariția microfisurilor în oțel poate fi realizată numai prin mărirea numărului de treceri la laminare.

De asemenea este posibil ca în intervalul de timp dintre două treceri parțial să scadă tensiunile interne care s-au format în timpul laminării, ceea ce duce la o oarecare înmuiere a oțelului, favorizînd în mare măsură procesul de deformare.

În condițiile experiențelor noastre, temperatura de deformare a oțelului a fost relativ ridicată (940—960°C), și de aceea în intervalul de timp scurt dintre două treceri la laminare a avut loc micșorarea tensiunilor interne ce s-au format în timpul procesului de deformare.

CONCLUZII

Cercetarea oțelurilor silicioase supuse TTMTS permite să se tragă următoarele concluzii :

— prin creșterea numărului de treceri la laminare la aceeași valoare a gradului de deformare, ca și în cazul unei deformări realizate dintr-o singură trecere, caracteristicile de rezistență cresc în mod considerabil prin menținerea unei plasticități satisfăcătoare ;

— analiza metalografică a oțelului a arătat că, prin creșterea numărului de treceri la laminare, mărimea grăunților de austenită se micșorează în mod treptat ;

— studiul structurii cristaline fine al oțelurilor silicioase a arătat de asemenea că prin creșterea numărului de treceri la laminare, în cazul aplicării TTMTS, mărimea domeniului coerent de dispersiune (blocurile) și microtensiunile se micșorează, iar densitatea defectelor rețelei cristaline (dislocația) crește ;

— aplicarea TTMTS cu realizarea deformării plastice din mai multe treceri este mult mai rațională din punct de vedere tehnologic în comparație cu deformarea dintr-o singură trecere, permițînd atingerea unor proprietăți mecanice superioare la aceeași valoare a gradului de deformare.

BIBLIOGRAFIE

1. Sassu Nicolae, St. cerc. metalurg., **9**, *2* (1964).
2. Sassu Nicolae, Revue Roumaine des Sciences Techniques — Série de Métallurgie, **9**, *2* (1964).
3. Д. А. Прокошкин, И. Ф. Зудин, В. В. Акимов, *Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства конструкционной стали*. Сб. *Исследование по высокопрочным сталям*, Москва, 1963.
4. А. П. Гуляев, А. С. Шигарев, Металловедение и термическая обработка металлов, *5* (1961).
5. А. С. Шигарев, Металловедение и термическая обработка металлов, *1*, (1962).
6. С. И. Сахин, О. Г. Соколков, Металловедение и термическая обработка металлов, *1* (1962).
7. Н. А. Минкевич, *Свойства, тепловая обработка и назначение стали и чугуна*, *III*, Машметиздат, 1933.
8. М. Л. Бернштейн, *Влияние наклепа на строение и свойства термически обрабатываемых сплавов*. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Москва, 1962.
9. Sassu Nicolae, Metalurgia, *2* (1965).
10. Я. М. Потак, Ю. Ф. Оржеховский, Л. М. Певзнер, И. Н. Рощина, В. Н. Ермаков, *Металловедение и термическая обработка металлов*, *5*, (1961).
11. D. J. Schmatz, J. C. Shyne, *Zackay*. „Metall Progress", **76**, *3*, p. 66—69, (1959).
12. Л. И. Миркин, Я. С. Уманский, НДВШ, Металлургия, *1* (1959).
13. В. М. Кардонский, Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас, Физика металлов и металловедение, *7*, 752, 1959.
14. А. Х. Котрелл, *Дислокация и пластическое течение в кристаллах*. Металлургиздат, 1957.
15. С. Н. Петрова, *Исследование термомеханической обработки конструкционных и жаропрочных сталей*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Свердловск, 1962.
16. Л. В. Смирнов, Е. Н. Соколков, В. Д. Садовский, *Труды института Физика металлов*, *18* (1956).
17. К. А. Малышев, Г. Н. Богачева, В. Д. Садовский, П. А. Устюгов, Физика металлов и металловедение, **VIII**, *1* (1959).
18. З. Н. Красильщиков и др., *Термическое упрочнение незакаливающейся углеродистой стали*. Судпромгиз, 1960.
19. Сассу Николае, *Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и механические свойства кремнистых пружинорессорных сталей*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Москва, 1963.

PROBLEME ACTUALE DE CALCUL AL ARCURILOR ELICOIDALE DE ÎNTINDERE-COMPRESIUNE

DE

S. D. PONOMAREV

Arcurile, care prin elasticitatea lor asigură întinderea sau apăsarea necesară, acumulînd energie sau acționînd ca amortizor, ocupă de obicei puțin loc în construcție, constituind însă totdeauna un element de răspundere al acesteia.

De aceea constructorul și tehnologul trebuie să aibă în vedere că o inexactitate mică de calcul sau o greșeală cît de mică la confecționarea arcurilor poate, în momentul hotărîtor, scoate din funcțiune o mașină mare. Pe de altă parte, perfecționarea diferitelor aparate, automatizarea multor procese de producție, proiectarea unor mașini de tip nou duc la crearea unor construcții perfecționate ale elementelor elastice, lărgește domeniul de folosire a arcurilor de tip existent, cere oțeluri de arcuri cu calități speciale și o tehnologie mai perfectă de confecționare a elementelor elastice. Natural, în legătură cu aceasta apar multe probleme noi referitor la calculul arcurilor.

Pentru a descrie volumul cercetărilor științifice în domeniul respectiv, menționăm că literatura tehnică mondială editată pînă în 1927 conține circa 700 de lucrări consacrate arcurilor.

În bibliografia publicată în culegerea *Noi metode de calcul al arcurilor*, Mașghiz, 1946, care cuprinde lucrările publicate între 1927 și 1943, sînt trecute 380 de titluri. În ultimii 20 de ani s-au mai publicat încă peste 250 de lucrări.

Nicăieri metodele moderne ale teoriei elasticității și plasticității n-au pătruns atît de adînc în practica calculelor aplicate ca în domeniul calculului arcurilor. Aici se vede cum putem, folosind ultimele realizări ale științei pure, obține rezultate practice mari.

Să trecem la examinarea concretă a unor probleme.

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 269 – 285, București, 1965.

Prima problemă, deşi are un caracter metodic, merită o atenţie deosebită. În mod obişnuit, calculul arcurilor elicoidale cilindrice de întindere-compresiune se formulează în teoria răsucirii, aşa cum se poate vedea în multe manuale. La calculul acestor arcuri se foloseşte de obicei teoria răsucirii unei bare drepte, în timp ce în realitate arcul cilindric reprezintă o bară elicoidală, care, în procesul deformării, se comportă cu totul diferit de o bară dreaptă. În special secţiunile transversale ale spirelor nu au un unghi de rotaţie vizibil unele faţă de altele, ceea ce se poate uşor verifica experimental.

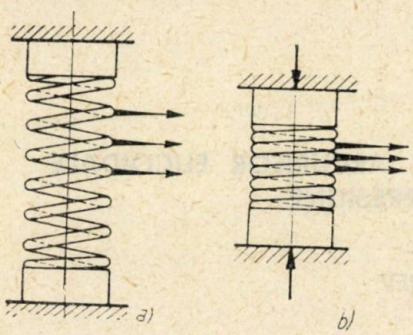


Fig. 1

Figura 1 *a* reprezintă un arc în stare nedeformată. La spirele sale sînt lipite ace indicatoare perpendiculare pe axa arcului. În figura 1 *b*, este reprezentat acelaşi arc în stare comprimată. Se vede clar că acele s-au apropiat, rămînînd însă şi acum strict paralele între ele şi perpendiculare pe axa arcului, adică acele în procesul de deformare a arcului s-au deplasat cu mişcare de translaţie, ceea ce demonstrează că secţiunile arcurilor nu au o rotire relativă. Unde e aici răsucirea de care se vorbeşte în multe manuale? Şi, totuşi, în unele îndrumătoare chiar se calculează deformarea arcului, pornind de la unghiul de răsucire pe care nu-l vedem.

De aceea pentru calcul arcul trebuie considerat ca o bară curbă în spaţiu, bazîndu-ne pe principiul că axa sa elicoidală rămîne elicoidală, modificîndu-se doar unghiul de pantă. Dacă abordăm problema în felul acesta, calculul se poate face corect din punct de vedere metodic. De aceea, în U.R.S.S., în programul cursului de *Rezistenţa materialelor* pentru institutele tehnice de construcţie de maşini, calculul arcurilor reprezintă un capitol separat, expus după teoria încovoierii unei bare curbe plane cu curbura mare.

Pentru a ne putea imagina mai clar procesul de deformaţie a spirelor arcului de întindere-compresiune, se poate face următoarea experienţă. (fig. 2).

Pe o parte din spirele arcului de întindere se îmbracă o cămaşă din tub subţire de cauciuc sau din tub împletit din sîrmă. Cămaşa trebuie să se ajusteze pe arc fără vreo strîngere. Într-unul din planele radiale, pe spirele părţii libere a arcului şi pe spirele cămăşii, se fixează, unele deasupra altora, ace indicatoare metalice, normal pe axa arcului (vezi fig. 2 *a*).

La încărcarea arcului, acele fixate pe spiralele libere vor rămîne strict paralele şi tot perpendicular pe axa arcului.

Acele fixate pe cămaşă vor căpăta o înclinare considerabilă (vezi fig. 2 *b*).

La deformarea arcului, cămaşa capătă o deplasare ca un corp absolut solid pe seama modificării unghiului de pantă al axei elicoidale a arcului, aşa că se modifică şi răsucirea lui geometrică. De aceea acele lipite de cămaşă

se desfac în eventai şi astfel se scoate în evidenţă deplasarea rigidă a spiralei. În realitate, spirala mai posedă o deformaţie elastică de tipul răsucirii. Această „răsucire fizică" neutralizează modificarea „răsucirii geometrice" a spirei care ia naştere ca urmare a deplasării rigide, şi de aceea indica-

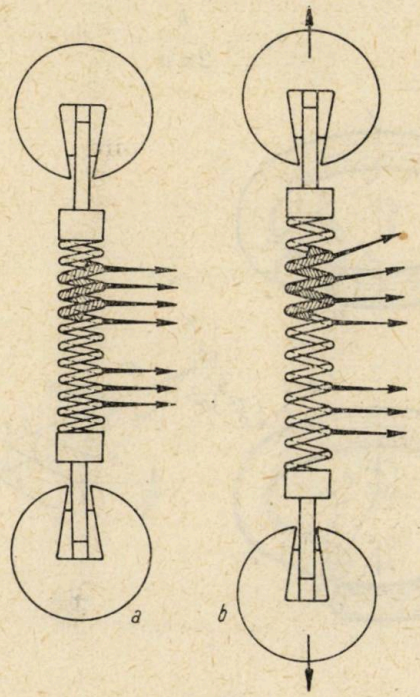


Fig. 2

toarele lipite de spirală rămîn strict paralele între ele (vezi fig. 2 *b*).

În figura 3 se arată schema care ilustrează funcţionarea spirei cu un unghi mic de pantă a arcului de întindere-comprimare.

Să examinăm o bară toroidală deschisă (fig. 3 *a*). Presupunem că aceasta va fi solicitată de două forţe aplicate în centrul O al torului şi orientate în direcţii opuse pe axa *z*, care este perpendiculară pe planul mediu al barei toroidale (fig. 3 *b*).

Încărcarea cu forţele indicate se va realiza cu ajutorul a două pîrghii absolut rigide I şi II, fiecare dintre ele fiind legate rigid cu unul din capetele libere ale barei pe diametrul ei orizontal.

În procesul de deformaţie, fibrele circulare ale barei toroidale se transformă în fibre elicoidale. Considerăm că unghiul lor de pantă este mic.

Diametrele orizontale ale secţiunilor radiale (fig. 3 *b*) ale barei toroidale ies din planul lor, dar, după cum se ştie, ele rămîn orizontale şi coincid ca orientare cu normalele fibrelor elicoidale coaxiale, formate din fibrele circulare ale planului mediu al barei toroidale.

Ţinînd cont de cele spuse mai înainte, conchidem că toate fibrele elicoidale au acelaşi h, dar unghiuri de pantă α diferite.

Fibra circulară cu raza u (fig. 4) se transformă în fibră elicoidală, al cărei unghi de pantă este egal cu

$$\alpha_u = \frac{h}{2\pi u}.$$

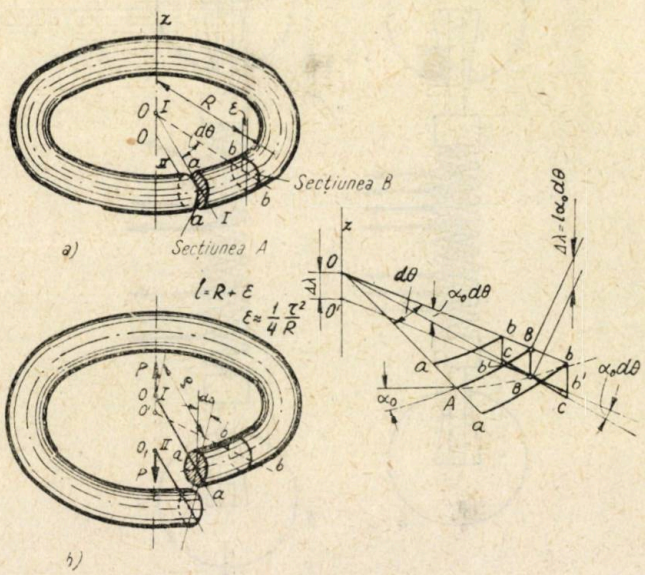


Fig. 3

Să examinăm acum mai amănunţit starea de deformare a spirelor.

Pentru aceasta folosim ipoteza menţinerii secţiunilor transversale plane ale barei şi, avînd în vedere valorile mici ale unghiurilor α_u, vom lua ca bază ipoteza dimensiunilor iniţiale.

Considerăm că orice secţiune a unei bare toroidale se roteşte în procesul de deformaţie în jurul diametrului orizontal ca un întreg rigid cu un unghi oarecare α_0 de valoare mică, care este în funcţie de sarcina P, rămînînd astfel normală pe o singură linie elicoidală cu cilindrul generator cu o rază oarecare, l, unde

$$l = \frac{h}{2\pi\alpha_0}.$$

Vom numi această linie „de bază". Unghiurile dintre secţiunea transversală şi toate celelalte fibre încetează să mai fie drepte.

Pentru a stabili mărimea deformaţiilor unghiulare ce iau naştere în această condiţie, trebuie să se lămurească în ce fel orice secţiune trans-

versală a unei bare toroidale se transformă într-una din secțiunile transversale ale barei elicoidale. Trebuie să se știe care parte a căii parcurse de oricare din elementele barei toroidale este legată de deplasarea elementului ca un corp absolut rigid și care parte este determinată de deformația acestui element.

Să analizăm sectorul torului, limitat de două secțiuni radiale (A și B) ce formează un unghi diedru $\mathrm{d}\theta$ (fig. 3 *a*).

La încărcarea torului, forțele interioare în orice secțiune radială se reduc la o rezultantă aplicată în centrul O al torului, orientată în lungul axei z și egală cu forța P.

Rotim (în direcția mișcării acelor de ceasornic) acest element sectorial al torului, ca un corp rigid, față de diametrul *aa* al secțiunii A (fig. 3 *c*) cu un unghi α_0 (diametrul *aa* coincide și este rigid legat de pîrghia I-I, care servește oarecum drept axă de rotație).

În urma acestei deplasări, fiecare fibră cu lungimea $u\mathrm{d}\theta$, care constituie o parte din elementul sectorial analizat al torului, se va roti cu unghiul α_0. Urma B a fibrei de bază în secțiunea B se va situa la distanța BB de planul orizontal *aa bb* (fig. 3 *c*)

$$BB = l\alpha_0 \mathrm{d}\theta.$$

În urma acestei deplasări rigide, diametrul orizontal *bb* al secțiunii B se va înclina față de orizontală cu unghiul $\alpha_0\mathrm{d}\theta$ și va primi poziția *cc*.

Drept dovadă că deplasarea analizată a elementului nu este legată de deformația lui servește lipsa lucrului de deformație, întrucît punctele O unde se aplică sistemul echilibrat de forțe P rămîn nemișcate la deplasarea indicată a elementului.

Pentru a obține dintr-un element al barei toroidale deplasat ca un corp rigid un element de bară elicoidală așa cum se formează în realitate în procesul de deformație a torului, încărcat după cum s-a arătat mai sus, elementul deplasat trebuie să fie deformat suplimentar prin rotirea secțiunii B față de punctul B cu unghiul $\alpha_0\mathrm{d}\theta$ în raport cu capătul A (fig. 3*c*), așa ca diametrul *bb*, care a ocupat poziția *cc*, să devină din nou orizontal ($b'b'$). Atunci, în punctele fibrei cu lungime de $u\mathrm{d}\theta$ ale elementului de sector AB, unghiul de alunecare γ va fi egal:

$$\gamma = \frac{\rho\alpha_0 \mathrm{d}\theta}{u\mathrm{d}\theta} = \frac{\rho\alpha_0}{u}, \qquad (1)$$

unde ρ este lungimea razei vectorului care determină poziția urmei fibrei analizate într-o secțiune radială a barei în raport cu urma B a fibrei de bază (fig. 4).

Relația dedusă (1) coincide cu rezultatele obținute mai înainte, pe altă cale, de M. E. Berman [1].

Datorită alunecărilor ce se produc, în secțiunile transversale ale spirelor iau naștere tensiuni tangențiale.

În conformitate cu caracterul stării deformate vectorul tensionării în orice punct al secțiunii este orientat perpendicular pe raza-vector ρ, care determină poziția punctului analizat față de polul B (fig. 4).

Folosirea ipotezei secțiunilor plane în cazul dat modifică întrucîtva condițiile la limită ale problemei, întrucît în punctele periferice ale secțiunii tensiunile nu merg pe tangente spre perimetrul secțiunii. Această abatere este însă neînsemnată și, în domeniul elastic, în cazul cel mai nefavorabil, nu depășește 3°30.

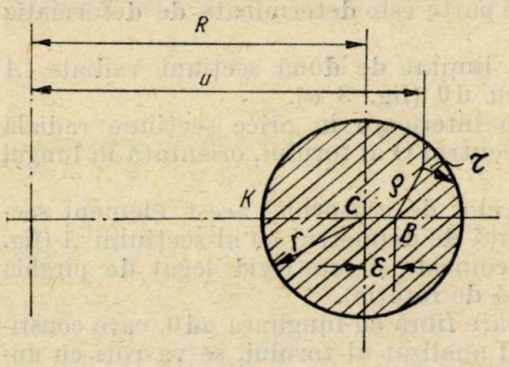


Fig. 4

Poziția „urmei fibrei de bază" (adică poziția punctului B pe figura 4) este determinată de condiția că forțele interioare, raportate la punctul B, se reduc la forța transversală $Q = P$, paralelă cu axa z a arcului, și momentul de răsucire

$$M = Pl = P(R + \varepsilon)$$

unde

R este raza axei spirei,

ε — deplasarea pe diametrul orizontal al urmei B a fibrei de bază față de centrul de greutate c al secțiunii (fig. 4).

În lucrarea [1] se arată că în domeniul elastic

$$\varepsilon \approx \frac{1}{4}\frac{r^2}{R} \tag{2}$$

unde r este raza secțiunii transversale a spirei, iar tensiunea tangențială maximă ce ia naștere în secțiunea transversală a spirei în punctul K, cel mai apropiat de axa arcului,

$$\tau_{max} = \frac{PR}{W_p}\cdot\frac{4c+1}{4c-4} \tag{3}$$

unde indicele arcului $c = \dfrac{R}{r}$; $\qquad W_p = \dfrac{\pi r^3}{2}$.

Rezolvarea exactă a problemei analizate, obținută prin metodele teoriei elasticității, e dată de O. Göhner [2]:

$$\tau_{max} = \frac{PR}{W_p}\cdot\frac{\dfrac{1}{1-\dfrac{r}{R}} + \dfrac{1}{4}\dfrac{r}{R} + \dfrac{1}{16}\left(\dfrac{r}{R}\right)^2}{1+\dfrac{3}{16}\dfrac{\left(\dfrac{r}{R}\right)^2}{1-\left(\dfrac{r}{R}\right)^2}} \approx \frac{PR}{W_p}\frac{4c+2}{4c-3}. \tag{4}$$

Trebuie menționat că în multe îndrumătoare pentru calculul arcurilor este inclusă formula lui A. Wahl [3], care dă valoarea

$$\tau_{max} = \frac{PR}{W_p}\left(\frac{4c-1}{4c-4} + \frac{0{,}615}{c}\right). \tag{5}$$

La deducerea ei se presupune că, la răsucirea spirei (prin analogie cu încovoierea plană a unei bare curbe cu curbură mare), secțiunea se rotește în jurul unui punct deplasat de la centrul secțiunii spre axa arcului.

Tensiunea ce se formează datorită răsucirii se calculează separat de tensiunea datorită alunecării sub acțiunea forței $Q = P$ [4].

Toate acestea nu pot fi considerate ca fiind argumentate științific și este timpul să se renunțe la formula lui A. Wahl.

Pentru calcule practice se poate propune următoarea formulă simplă și destul de precisă

$$\tau_{max} = \frac{PR}{W_p}\left(1 + \frac{1{,}5}{c}\right). \tag{6}$$

Această relație permite să se obțină în mod simplificat rezultatele exacte date de formulele complicate ale teoriei elasticității și se reține foarte ușor.

Mai jos se dau rezultatele soluționării exacte a teoriei elasticității, obținută de N. A. Cernîșev [5] pentru calculul unei bare elicoidale cu secțiune circulară, încărcată cu forțe axiale.

El a stabilit toate componentele tensiunii în secțiunea transversală a spirei, ținînd cont de unghiul de pantă al acesteia. Formula lui O. Göhner constituie un caz particular al soluționării lui N. A. Cernîșev dacă se consideră că unghiul de pantă α la spire este egal cu zero.

Componentele tensiunii în punctul periculos K pentru coeficientul lui Poisson $\mu = 0{,}3$ (fig. 5) pentru arcuri de întindere ($P > 0$) și de compresiune ($P < 0$) sînt egale :

$$\sigma_{bb} = \frac{P.R}{W}\left[0{,}154 + (0{,}071 + 0{,}342\cos^2\alpha)\left(\frac{r}{R}\right)\right]\sin\alpha\cos^2\alpha;$$

$$\sigma_{tt} = \frac{P.R}{W}\left[1 + (0{,}250 + 0{,}871\cos^2\alpha)\left(\frac{r}{R}\right) + \right.$$

$$\left. + (0{,}074 + 0{,}610\cos^2\alpha)\left(\frac{r}{R}\right)^2\cos^2\alpha\right]\sin\alpha;$$

$$\tau_{bt} = \tau_{tb} = \frac{P.R}{W_p}\left[1 + (0{,}615 + 0{,}635\cos^2\alpha)\left(\frac{r}{R}\right) + \right. \tag{7}$$

$$\left. + (0{,}712 + 0{,}163\cos^2\alpha)\left(\frac{r}{R}\right)^2\cos^2\alpha\right]\cos\alpha\cdot$$

$$W = \frac{\pi r^3}{4}\,\text{cm}^3; \quad W_p = \frac{\pi r^3}{2}\,\text{cm}^3.$$

Aceste formule ale lui N. A. Cernîșev dau o imagine completă a stării de tensiune în punctul periculos K al secțiunii transversale pe fibra interioară a spirei. Formulele lui Cernîșev urmează să fie folosite în cazul arcurilor cu unghi mare de pantă, în special la calculul arcurilor multi-

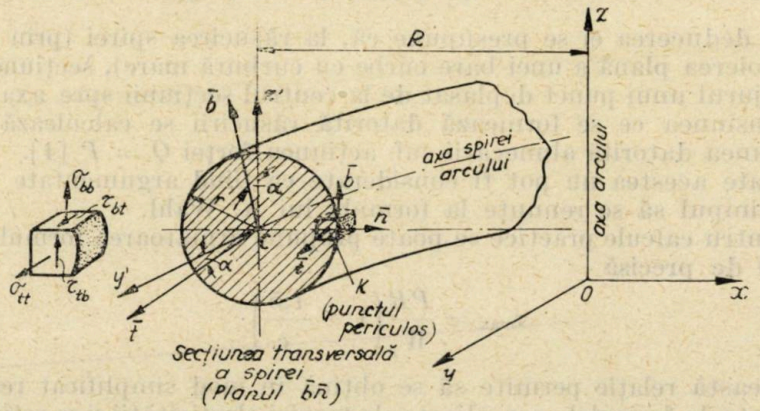


Fig. 5

filare (arcuri răsucite din cabluri), unde fiecare cablu reprezintă un arc cu un unghi de pantă foarte mare.

Pentru a se reduce greutatea și a se asigura posibilitatea unui bun tratament termic al arcurilor cu spire cu secțiune transversală mare,

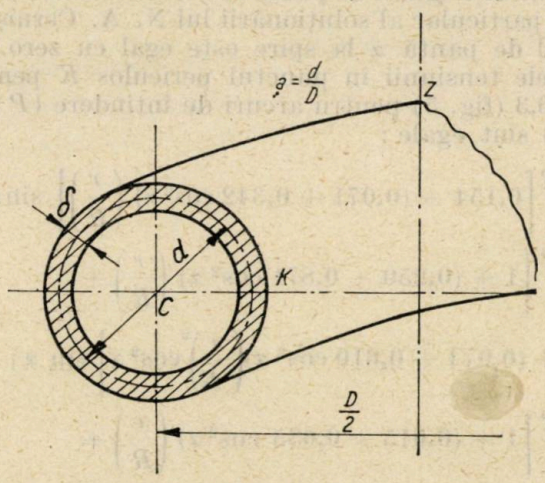


Fig. 6

ele pot fi făcute tubulare (fig. 6). Pentru acest caz s-au obținut formule de calcul simple, care au la bază formula răsucirii tuburilor cu pereți subțiri [6].

Pe fibra interioară (în punctul periculos K),

$$\tau_{max} = \frac{PD}{\pi \alpha^2 \delta} \sqrt{\frac{(1+a)^3}{1-a}}. \tag{8}$$

Deformaţia arcului

$$\lambda = \frac{PD^3 i}{2d^3 \delta G} (2 + a^2) \sqrt{(1 - a^2)}, \tag{9}$$

unde

d este diametrul mediu al tubului,
D — diametrul mediu al arcului,
δ — grosimea peretelui tubului,
i — numărul spirelor active ale arcului,
G — modulul de elasticitate transversal,
$a = \frac{d}{D}$.

Nu de mult s-a stabilit experimental că arcurile răsucite din bandă la care înălţimea secţiunii spirei b (paralelă cu axa arcului z) este mult mai mare decît grosimea δ a secţiunii nu pot fi calculate după formulele deduse pentru arcurile cu spire cu secţiune dreptunghiulară. Nepotrivirea dintre calcul şi experienţă atinge cîteva sute de procente.

V. L. Biderman [7] a soluţionat această problemă, aplicînd la calculul arcurilor teoria învelişurilor cilindrice. Formulele deduse de el sînt date mai jos. Rezultatele ce se obţin cu aceste formule concordă întocmai cu datele experimentale.

Deformaţia arcului:

$$\lambda = \frac{\pi PD^3 i}{8B \cos \alpha} \cdot \frac{[1 - K(\sin^2 \alpha + \mu \cos^2 \alpha)^2](1 + \mu)}{1 - K[1 - (1 - \mu^2) \cos^2 \alpha]}. \tag{10}$$

Unghiul de răsucire a arcului:

$$\varphi = \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{2 \sin \alpha [1 - K + K(1 - \mu)^2 \cos^4 \alpha]}{\{1 - K + K(1 - \mu) \cos^2 \alpha [2 \sin^2 \alpha + (1 + \mu) \cos^2 \alpha]\} \cos 2\alpha} \tag{11}$$

unde

$$K = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\operatorname{ch} 2\chi - \cos 2\chi}{\operatorname{sh} 2\chi + \sin^2 \chi}; \quad \chi = \frac{1}{2} \sqrt[4]{3(1 - \mu^2)} \cdot \beta \cos \alpha;$$

$$\beta = \frac{b}{\delta} \sqrt{\frac{2}{c}}; \quad c = \frac{D}{\delta} \text{ şi } B = \frac{b\delta^3}{12} E.$$

Valorile coeficientului K în funcție de parametrul $\varkappa$ sînt date în figura 7.

Iată încă o dovadă că folosirea în practică a unor principii teoretice mai precise poate avea rezultate foarte importante.

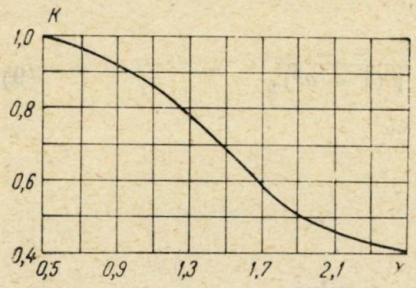


Fig. 7

Să trecem la alte probleme, unde calculele sînt legate de tehnologia confecționării arcurilor.

Trebuie să menționăm că, în prezent, teoria plasticității a început să fie larg folosită în calcule în legătură cu diferite procese tehnologice. Rezultate certe au fost obținute în această privință în special în domeniul tehnologiei de confecționare a arcurilor.

Să examinăm folosirea teoriei micilor deformații plastice-elastice la soluționarea problemelor de înfășurare. Să analizăm cazul cînd arcurile se înfășoară la rece din sîrmă pregătită în prealabil și, după înfășurare, se supun la o ușoară revenire. Să vedem cum se alege diametrul dornului și lungimea arcului-semifabricat ca după revenire elastică să obținem un arc cu dimensiunile prevăzute de desen.

Se presupune că sîrma dreaptă se transformă într-o linie elicoidală cu unghiul de pantă al spirei α, din care cauză sîrma capătă o curbură de ordinul unu și doi (curbură și răsucire), adică se supune simultan la încovoiere plastică și la răsucire plastică. Bazîndu-ne pe ipoteza secțiunilor plane, care pentru acest caz este destul de exactă, se poate demonstra că miezul elastic capătă la răsucire și încovoiere plastică formă eliptică. Pe baza aceasta s-au dedus următoarele formule, care permit să se calculeze modificarea diametrului D și lungimii H a arcului la revenirea elastică :

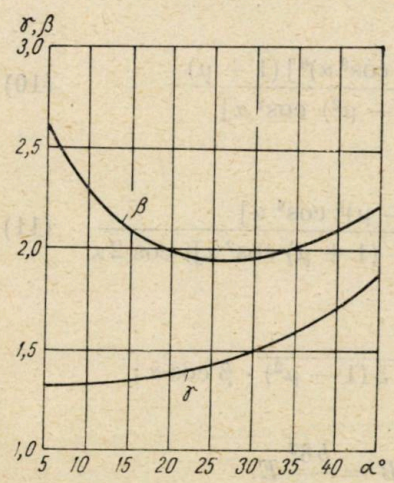


Fig. 8

$$\frac{\Delta D}{D} = (\gamma \cos 2\alpha + 2\beta \sin^2 \alpha) \frac{\sigma_c}{2G} C, \qquad (12)$$

$$\frac{\Delta H}{H} = (\gamma - \beta) \cos^2 \alpha \cdot \frac{\sigma_c}{2G} \cdot C, \qquad (13)$$

unde valorile coeficienților β și γ sînt date de graficele din figura 8.

Formulele date au fost deduse din diagrama idealizată a lui Prandtl, fără să se țină cont de întărire (σ_{cc} — limita convențională de curgere), dar există și formule care țin seama de întărire. Rezultatele obținute au fost verificate experimental.

Arcurile acționate static cu acțiune dinamică limitată de durată mică este rațional să fie pretensionate în scopul de a le spori capacitatea portantă în limitele elasticității.

Pretensionare este numită ultima operație a procesului tehnologic de confecționare a arcurilor, care constă în menținerea lor un anumit timp în stare deformată peste limita de elasticitate.

Pretensionarea se folosește în special la arcurile de compresiune, cărora le vom acorda aici atenția principală. Aceste arcuri se comprimă pînă la atingerea spirelor și sînt ținute în această stare timp de 24—48 de ore, în funcție de importanța și destinația arcului.

În timpul pretensionării, tensiunile din arc trebuie să depășească limita de elasticitate, ceea ce este inevitabil legat de apariția deformațiilor plastice.

La descărcarea arcului, miezul spirelor sale, deformat elastic, tinde să se elibereze de tensiuni și să revină la starea inițială, dar aceasta nu se poate realiza în mod complet, întrucît procesul acesta este frînat de straturile superficiale pasive ale spirelor care sînt deformate plastic.

Ca urmare, în partea elastică, de lîngă centru, a spirelor se păstrează, slăbite, tensiunile ce au luat naștere la pretensionare, în timp ce straturile deformate plastic situate mai aproape de suprafața spirelor sînt antrenate de zona elastică parțial descărcată și capătă din nou unele deformații și tensiuni, care însă sînt acum opuse ca orientare acelora pe care le-au avut la prima încărcare.

Astfel, tensiunile remanente care au luat naștere în urma pretensionării arcului permit să i se mărească sarcina utilă în exploatare. Totodată, arcurile fiind supuse la încercarea de încărcare de lungă durată, aceasta contribuie la eliminarea din producție a celor de calitate necorespunzătoare.

Durata menținerii în stare de încărcare și gradul de dezvoltare a deformațiilor plastice la pretensionare se stabilesc experimental în conformitate cu calitatea materialului și cu regimul de lucru al arcului în exploatare.

Pretensionarea este ultima operație în procesul de confecționare a arcurilor, cu ajutorul căreia se pot obține tensiuni remanente utile, și de aceea după pretensionare nu se mai admite nici un fel de tratament termic. Pentru calculul tensiunilor remanente ce se formează în urma pretensionării, precum și pentru a explica modificarea dimensiunilor arcurilor la deformarea plastică inițială, pentru arcurile de compresiune trebuie să se cunoască diagrama de lunecare a oțelului de arcuri folosit.

Se redă mai jos metoda de calcul a arcurilor cilindrice de compresiune pretensionate, cu spire cu secțiune circulară, elaborată de N. N. Malinin [8]. Această metodă se bazează pe ipotezele menținerii secțiunilor plane și menținerea caracterului rectiliniu al razelor din secțiune la răsucire plastică, precum și pe legea descărcării.

Bazîndu-ne pe diagrama (γ, τ), alegem alunecarea maximă γ_{lim} ce se poate admite practic în cazul analizat de pretensionare. Prin aceasta fixăm gradul de dezvoltare a zonei plastice în secțiunile spirelor.

În cazul secțiunii circulare, diametrul miezului elastic

$$d_1 = \frac{\tau_c \cdot d}{G\,\gamma_{lim}}. \tag{14}$$

Pentru a se evita o rebutare prea numeroasă la pretensionare și pentru a se asigura stabilitatea tensiunilor remanente create de pretensionare, este bine să se ia $\frac{d_1}{d} \geqslant 0{,}5$, de unde

$$\gamma_{lim} \leqslant \frac{2\,\tau_c}{G}. \tag{15}$$

Cu cît e mai mic raportul $\frac{d_1}{d}$ și cu cît mai mult timp va trebui să fie arcul sub sarcină, cu atît mai mult timp va trebui să fie ținut arcul în stare de constrîngere.

Deplasarea axială a arcului λ_{lim} la pretensionare, de care este nevoie pentru a se obține în secțiunile spirelor lunecarea necesară γ_{lim}, este egală cu

$$\lambda_{lim} = \frac{\pi i D^2}{d} \cdot \gamma_{lim}, \tag{16}$$

unde i este numărul de spire active.

În acest caz, forța axială

$$P_{lim} = \frac{\pi d^3}{2D}\left[\frac{1}{\gamma_{lim}^3}\int_0^{\gamma_{lim}} \tau\,\gamma^2\,d\gamma\right] = \frac{\pi d^3}{2D} \cdot \Phi, \tag{17}$$

unde

$$\Phi = \frac{1}{\gamma_{lim}^3}\int_0^{\gamma_{lim}} \tau\,\gamma^2\,d\gamma. \tag{18}$$

Integrala ce urmează să se calculeze grafic reprezintă un moment de inerție față de axa τ a suprafeței hașurate a diagramei de lunecare (fig. 9 *a*), limitată de ordonata NC la γ_{lim} (suprafața $OAECNO$).

Practic, la pretensionarea arcurilor de compresiune forța P_{lim} aduce spirele în atingere strînsă.

Atunci lungimea arcului-semifabricat

$$H_{sem} = (i_0 - 0{,}5)\,d + \lambda_{lim}, \tag{19}$$

unde i_0 este numărul total de spire la arc.

Scurtarea arcului în conformitate cu legea descărcării

$$\lambda_{scurt.} = \lambda_{lim} - \frac{8\,P_{lim}\,D^3\,i}{G\,d^4}. \tag{20}$$

Luînd originea 0 a coordonatelor diagramei de alunecare (fig. 9*a*) drept centru, trasăm un cerc cu raza ON.

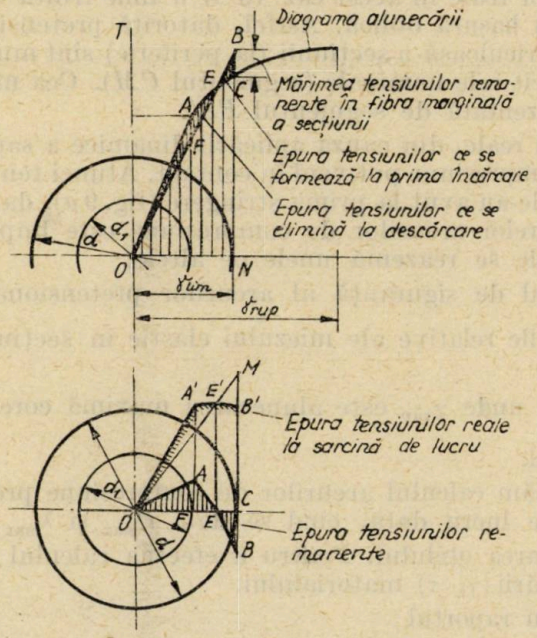


Diagrama alunecării
Mărimea tensiunilor remanente în fibra marginală a secțiunii
Epura tensiunilor ce se formează la prima încărcare
Epura tensiunilor ce se elimină la descărcare
Epura tensiunilor reale la sarcină de lucru
Epura tensiunilor remanente

Fig. 9

Considerînd că cercul construit reprezintă secţiunea spirei, diagrama alunecării pe porţiunea haşurată (de la 0 la γ_{lim}) poate fi socotită drept epură a tensiunilor apărute în secţiunile transversale ale spirelor arcului la solicitare iniţială.

Detensionarea la descărcare

$$\tau_{desc.} = \frac{16}{\pi} \cdot \frac{P_{lim} D}{d^4} \cdot \rho ,$$

unde ρ este raza curentă în secţiunea spirei (epura tensiunilor ce se anulează la descărcare este reprezentată în figura 9*a* prin dreapta OB).

Tensiunile remanente (obţinerea lor reprezintă scopul procesului de pretensionare) se calculează ca diferenţă dintre tensiunile apărute la prima solicitare şi tensiunile ce se anulează la descărcare.

Epura tensiunilor remanente este reprezentată în figura 9 *b* de linia $OAEB$. Forţele interioare din orice secţiune a arcului detensionat se echilibrează reciproc.

Pentru a calcula tensiunile reale ce se formează la sarcina de lucru P_{max}, la tensiunile nominale

$$\tau = \frac{16}{\pi} \frac{P_{max} D}{d^4} \cdot \rho$$

trebuie să se adauge tensiunile remanente. Epura tensiunilor nominale la sarcina de lucru a arcului este reprezentată în figura 9 *b*, prin linia *OM*. Epura tensiunilor reale în acest caz va fi o linie frîntă *OA' E' B'*, notată în figura 9 *b* cu haşură oblică. Astfel, datorită pretensionării, tensiunile reale în zona periculoasă a secţiunii (la periferie) sînt mult mai mici (segmentul *CB'*) decît cele nominale (segmentul *CM*). Cea mai mare tensiune reală este reprezentată de segmentul *FA'*.

În condiţii reale, din cauza aplicării dinamice a sarcinii, unele spire ale arcului de compresiune pot veni în contact. Atunci tensiunile vor atinge valorile pe care le-au avut la prima strîngere (fig. 9 *a*), dar suprasolicitarea ulterioară a spirelor arcurilor de compresiune este imposibilă, avînd în vedere că spirele se reazemă unele pe altele.

Coeficientul de siguranţă al arcurilor pretensionate se evaluează după dimensiunile relative ale miezului elastic în secţiunea $\frac{d_1}{d}$ şi după raportul $\frac{\gamma_{rup}}{\gamma_{lim}}$, unde γ_{rup} este alunecarea maximă corespunzătoare momentului ruperii.

Să examinăm calculul arcurilor de compresiune pretensionate după caracteristica de lucru dată, cînd se dau P_{max} şi λ_{max}.

Alegem marca oţelului. Pentru a efectua calculul trebuie să avem diagrama alunecării (γ, τ) materialului.

Considerăm raportul

$$\beta = \frac{d_1}{d} \geqslant 0{,}5.$$

Determinăm din formula (14)

$$\gamma_{lim} = \frac{\tau_c}{G\beta}.$$

Folosind diagrama alunecării, calculăm grafic după formula (18) mărimea Φ.

După ce am ales indicele arcului $c = \frac{D}{d} = 4 \div 8$, determinăm conform relaţiei (17)

$$d = \sqrt{\frac{2 P_{max} \cdot c}{\pi \Phi \alpha}}, \tag{21}$$

luînd coeficientul

$$\alpha = \frac{P_{max}}{P_{lim}} \approx 0{,}8 \div 0{,}9,$$

apoi calculăm diametrul arcului $D = cd$.

Numărul necesar de spire :

$$i = \frac{\lambda_{max} G d^4}{8 P_{max} D^3}.$$

Lungimea liberă a arcului-semifabricat H_{sem} conform formulelor (19) și (16) :

$$H_{sem} = (i_0 - 0{,}5)\, d + \frac{\pi i D^2}{d} \cdot \gamma_{lim}.$$

Lungimea arcului finit nesolicitat,

$$H_0 = H_{sem} - \lambda_{desc} = (i_0 - 0{,}5)\, d + \frac{8 P_{lim} \cdot D^3 \cdot i}{G d^4}.$$

Epura tensiunilor se construiește cum s-a arătat mai sus (fig. 9).

În calculul analizat mai înainte al arcurilor pretensionate, nu s-a ținut cont de curbura spirelor.

Dacă însă arcul are un indice mic $c = \frac{D}{d} = 4 \div 6$, atunci, după cum se știe, curbura spirelor are o influență destul de puternică asupra stării de tensiune a acestora, influențînd și asupra procesului de dezvoltare a deformațiilor plastice la pretensionare.

Dacă notăm cu ρ_0 și u_0 coordonatele punctelor situate la granița care separă zona elastică a secțiunii de cea plastică-elastică, în aceste puncte tensiunea este egală cu limita de curgere a materialului la alunecare τ_c.

Atunci, conform formulei (1),

$$G\alpha \frac{\rho_0}{\mu_0} = \tau_c,$$

de unde

$$\rho_0 = A u_0, \tag{22}$$

unde „parametrul pretensionării"

$$A = \frac{\tau_c}{G\alpha}. \tag{23}$$

Din considerente geometrice (fig. 10),

$$u = l + \rho \cos \alpha, \tag{24}$$

unde

$$l = R + \varepsilon.$$

Atunci

$$u_0 = l + \rho_0 \cos\alpha. \tag{24'}$$

Unghiul polar φ se socoteşte de la axa x în direcţie opusă mersului acelor de ceasornic (fig. 10).

Eliminînd din relaţiile (22) şi (24′) mărimea u_0, vom obţine ecuaţia limitei zonei elastice în coordonate polare :

$$\rho_0 = \frac{Al}{1 - A\cos\varphi}. \tag{25}$$

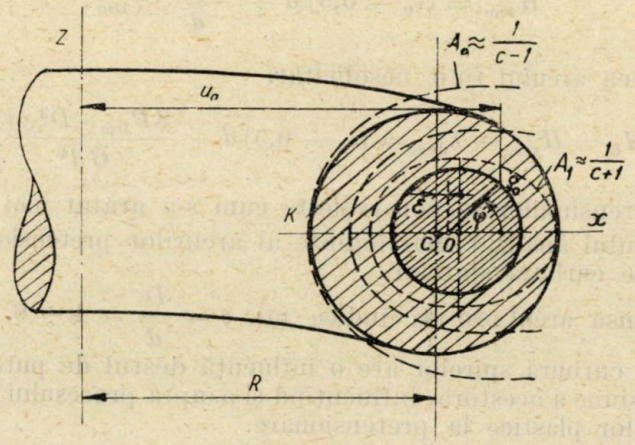


Fig. 10

Această relaţie reprezintă ecuaţia polară a arcului elipsei, cu condiţia ca polul să fie situat în focarul său stîng.

Astfel, focarul stîng al elipsei este în punctul 0 (fig. 10), adică coincide cu urma fibrei fundamentale.

Excentricitatea elipsei este egală cu parametrul pretensionării A. Se stabilesc uşor mărimile semiaxelor a şi b ale elipsei

$$a = \frac{Al}{1 - A^2}, \tag{26}$$

$$b = \frac{Al}{\sqrt{1 - A^2}}. \tag{27}$$

Pe măsură ce creşte intensitatea pretensionării, adică se micşorează parametrul A, semiaxele a şi b ale elipsei se micşorează şi focarul său stîng O se îndepărtează întrucîtva de centrul secţiunii C, adică ε creşte. Totodată, elipsa se apropie ca formă de cerc.

În figura 10 sînt date contururile aproximative ale limitelor ce separă zona elastică a secţiunii de zona plastico-elastică la diferite valori A.

Se poate arăta că, atunci cînd valoarea parametrului $A = A_0 \approx \approx \frac{1}{c-1}$, începe deformarea plastică a spirelor. Arcul elipsei se va închide în secţiune la valoarea parametrului $A_1 \approx \frac{1}{c+1}$. Pretensionarea se poate numi intensivă dacă miezul elastic este limitat de o elipsă închisă la $A \leqslant A_1$ (vezi elipsa reprezentată în figura 10 printr-o linie continuă).

Tocmai acesta este, de obicei, cazul ce se întîlneşte în practică.

Analiza făcută [9] arată însă că, la pretensionarea intensivă care se realizează practic, în calcule inginereşti se poate folosi metodica descrisă mai sus, bazată pe teoria răsucirii elastico-plastice a unei bare drepte.

Curbura spirelor exercită o influenţă puternică numai asupra valorilor tensiunilor remanente ce se formează datorită pretensionării. Aceasta, la rîndul său, prezintă importanţă pentru calculul de rezistenţă la oboseală a arcurilor pretensionate, avînd în vedere că tensiunile remanente influenţează puternic asupra valorii coeficienţilor de asimetrie a ciclurilor în punctele periculoase (interioare) ale secţiunii K. La proiectarea arcurilor cu acţiune statică supuse la pretensionare intensivă putem să nu ţinem cont de curbura spirelor.

În prezent se încearcă să se soluţioneze teoretic şi alte probleme legate de procesul tehnologic al confecţionării arcurilor. Această nouă orientare în teoria plasticităţii prezintă un mare interes.

BIBLIOGRAFIE

1. М. Э. Берман, *К вопросу о механизме деформации цилиндрических винтовых пружин кругового сечения с малым углом подъема.* ДАН СССР, *5* (1952).
2. O. Göhner, *Schubspannungsverteilung im Querschnitt einer Schraubenfeder.* Ingenieur Archiv, *1*, 619 (1930); *2*, 1, (1931); *2*, 381 (1931).
3. A. Wahl, *Stresses in Heavy Closely Coiled Helical Springs.* Trans. ASME, T. 51; APM—185.
4. С. Д. Пономарев, *Расчет и конструкция витых пружин.* ОНТИ, 1938.
5. Н. А. Чернышев, *Напряженное состояние и деформация цилиндрических пружин, свитых из круглого прутка.* Сб. *Динамика и прочность пружин*, А Н СССР (1956).
6. С. Д. Пономарев, *Об одной задаче кручения кривого бруса большой кривизны.* Вестник Инженеров, *5* (1940).
7. В. Л. Бидерман, *Винтовая пружина прямоугольного сечения, как цилиндрическая оболочка.* Известия АН СССР Механика и Машиностроение, *4* (1963).
8. Н. Н. Малинин, *Заневоливание цилиндрических и конических пружин.* Сб. *Новые методы расчета пружин*, Машгиз, 1946.
9. С. Д. Пономарев, *Расчет заневоленных пружин с учетом кривизны витков.* Сб. *Расчеты на прочность*, *8*, Машгиз, (1962).

CONSIDERAȚII ASUPRA REPRODUCERII SCĂRII DE DURITATE BRINELL

DE

MIRCEA RAȚIU și VALENTIN LAMBERT

Institutul de metrologie, Timișoara

Încadrarea încercării de duritate printre operațiile obligatorii de control a comportării mecanice a materialelor din procesele de fabricație a impus în ultimele două decenii o reconsiderare esențială a diverselor metode aplicate pentru aprecierea calitativă și cantitativă a rezistenței straturilor superficiale la acțiunile de deformare locală. În locul aprecierii intuitive și imprecise prin raportarea la o scară convențională compusă din diverse minerale — cunoscuta scară de duritate după Mohs (1822), utilizată încă în mineralogie — , duritatea ajunge să fie supusă unei riguroase discipline metrologice, fiind acceptată ca mărime reperabilă, pentru a se asigura astfel o determinare justă și precisă a acestei mărimi prin operații de măsurare propriu-zise [1], [2].

În această acțiune de reconsiderare metrologică a metodelor de încercare a durității s-au evidențiat deocamdată ca susceptibile unei reglementări numai metodele statice de imprimare după Brinell, Rockwell și Vickers, la care operația de stabilire a durității se desfășoară cantitativ prin măsurarea forței aplicate pe un penetrator de formă normalizată și măsurarea dimensiunilor deformației plastice provocate în straturile superficiale.

Din dimensiunile urmei produse la diferite materiale în aceleași condiții de solicitare, la aceeași forță și cu același penetrator, se alcătuiesc — în baza unor criterii convenționale specifice metodei — scări de duritate, care permit astfel determinarea cantitativă a diferenței dintre comportarea straturilor superficiale ale diverselor materiale în unități cu o corespondență univocă între valorile mărimii examinate, duritatea, și un șir de numere unidimensionale, unitățile de duritate Brinell, Vickers sau Rockwell [3], [4].

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 287 — 300, București, 1965.

Numai în această accepție de mărime reperabilă, duritatea stabilită prin metodele statice de imprimare se pretează efectiv unei măsurări în unități specifice metodei [4]. Orice tendință de a exprima duritatea ca o mărime derivată, ca o presiune specifică exercitată în regiunea apăsării, prin raportul dintre mărimea forței aplicate și suprafața urmei (kgf/mm^2) [5], este cu totul improprie, întrucît nu se poate realiza o comparare pe cale fizică experimentală a mărimii date cu unitatea de măsură. Este lipsită de orice sens atribuirea proprietăților de sumabilitate „durităților Brinell, Rockwell sau Vickers" atîta timp cît prin metodele menționate nu se evaluează tensiunea efectivă din straturile deformate. De altfel, tocmai datorită acestui caracter convențional al fiecărei metode statice de imprimare, fără o corespondență cu tensiunea reală de contact, apar trei scări distincte de duritate de imprimare în tehnica încercărilor mecanice. Inițiativele înregistrate în cercetările din acest domeniu de a stabili o bază unică, o singură scară de duritate, nu au fost acceptate în practică, fiecare scară prezentînd anumite domenii de aplicare preferențială, cu rezultatele cele mai concludente pentru aprecierea comportării straturilor superficiale în condițiile specifice suprafeței examinate.

1. INTRODUCEREA SCĂRII INTERNAȚIONALE DE DURITATE BRINELL

În prezent, tehnica încercărilor mecanice încadrează trei scări de duritate : Brinell, Vickers și Rockwell. Scara de duritate Brinell, introdusă la începutul acestui secol, se menține cu o largă utilizare practică, fiind destinată în principal controlului materialelor în stare neprelucrată mecanic sau termic. Prin dimensiunile mari ale urmelor produse, metoda Brinell permite o mai bună evaluare a caracteristicilor mecanice medii ale materialului examinat, acoperind local neomogenitatea și anizotropia inerentă tuturor materialelor tehnice, în special în straturile superficiale. Acest caracter de valoare medie a rezistenței materialului asigură durității Brinell o corespondență cu alte caracteristici mecanice, de exemplu corespondența destul de strînsă cu rezistența la tracțiune a oțelurilor. În schimb, dimensiunile mari ale urmei impiedică examinarea suprafețelor mai mici și urmărirea variației durității pe suprafața piesei, limitîndu-i astfel implicit domeniul de aplicare [5].

Reproducerea scării de duritate, uniformă și constantă, impune prescrierea unei metode-etalon oficiale internaționale. În această direcție s-au întreprins în ultimul deceniu numeroase cercetări, care însă nu au reușit încă să definitiveze univoc toți parametrii încercării pentru a se asigura uniformitatea internațională a măsurării [2].

Metoda-etalon acceptată în prezent constă în reproducerea încercării Brinell cu un aparat care să asigure desfășurarea deformării în condițiile optime accesibile în stadiul actual al tehnicii construcțiilor de mașini de încercat materiale. În acest scop se preconizează aplicarea directă de greutăți pe penetrator, ca extindere a soluției adoptate drept metodă-etalon la reproducerea unităților de forță, iar urma se măsoară cu microscoape

de înaltă precizie, în general cu microscoape cu spirală după Abbé. Aceste condiţii principale sînt respectate în prezent de toate aparatele-etalon construite în diverse ţări pentru reproducerea scării de duritate Brinell, constituindu-se astfel baze de referinţă comparabile pe plan internaţional [6], [7], [8], [9]. Cu toate progresele înregistrate în fixarea metodei-etalon, totuşi se mai constată diferenţe însemnate la compararea valorilor durităţilor reproduse de diferitele aparate-etalon pînă la 2% din duritatea nominală respectivă, ceea ce relevă necesitatea continuării acţiunii de reglementare prin definirea cît mai strînsă şi mai univocă a tuturor parametrilor încercării — ca parametrii cinematici ai încărcării, rugozitatea penetratoarelor, caracteristicile sistemului optic de măsurare ş.a. — pe baza unei strînse conlucrări internaţionale [2], [9].

Cercetările pentru realizarea unor aparate-etalon pentru reproducerea scărilor de duritate au fost abordate în cadrul Institutului de metrologie, Secţia forţe şi durităţi din Timişoara, în 1955, o dată cu înfiinţarea secţiei, desfăşurîndu-se în paralel cu primele lucrări din acest domeniu din institutele de specialitate din R. F. Germană [2], Anglia [9], U.R.S.S. [4] şi Japonia [2]. S-au proiectat construcţii de aparate-etalon, cu caracteristice originale de acţionare automată şi programată, care au fost şi realizate iniţial pentru reproducerea scării de duritate Rockwell (1958) şi apoi pentru scările de duritate Vickers şi Brinell pînă la sarcina de 187,5 kgf (1960) [8]. Comportarea acestor aparate-etalon a dat deplină satisfacţie în exploatarea curentă printr-o constanţă ridicată a măsurărilor, iar justeţea reproducerii a fost confirmată la încadrarea în comparaţiile internaţionale organizate de Institutul de încercări de materiale din Dortmund, R.F. Germană (1960) [10], şi de Oficiul german de metrologie şi controlul mărfurilor (DAMW) din R. D. Germană (1963) [11].

În vederea completării şi extinderii bazei de referinţă naţională în domeniul măsurării durităţii Brinell s-a trecut în ultimii ani la realizarea unui aparat-etalon cu încărcare directă pînă la sarcina maximă de 3 000 kgf. Această completare se impunea, pe de o parte, din cauza ritmului rapid de industrializare a ţării, care implicit a avut drept urmare sporirea numărului de aparate de duritate Brinell a căror supraveghere metrologică era intens reclamată de producători şi consumatori, iar pe de altă parte, pe plan mondial, în U.R.S.S., R.F.G. şi R.D.G. ş.a. s-a trecut la introducerea unor asemenea aparate-etalon şi pentru scara Brinell, creîndu-se implicit bazele comparaţiilor internaţionale.

2. CONSTRUCŢIA APARATULUI-ETALON BRINELL 3 000 kgf

Proiectul noului aparat-etalon (fig. 1 şi 2) a fost elaborat de colectivul Secţiei forţe şi durităţi din Timişoara în anii 1960—1961. Construcţia a fost realizată de întreprinderea „Electrometal"-Timişoara în 1963. În 1964 colectivul secţiei a montat aparatul în noua clădire a laboratorului şi apoi a executat încercările de omologare.

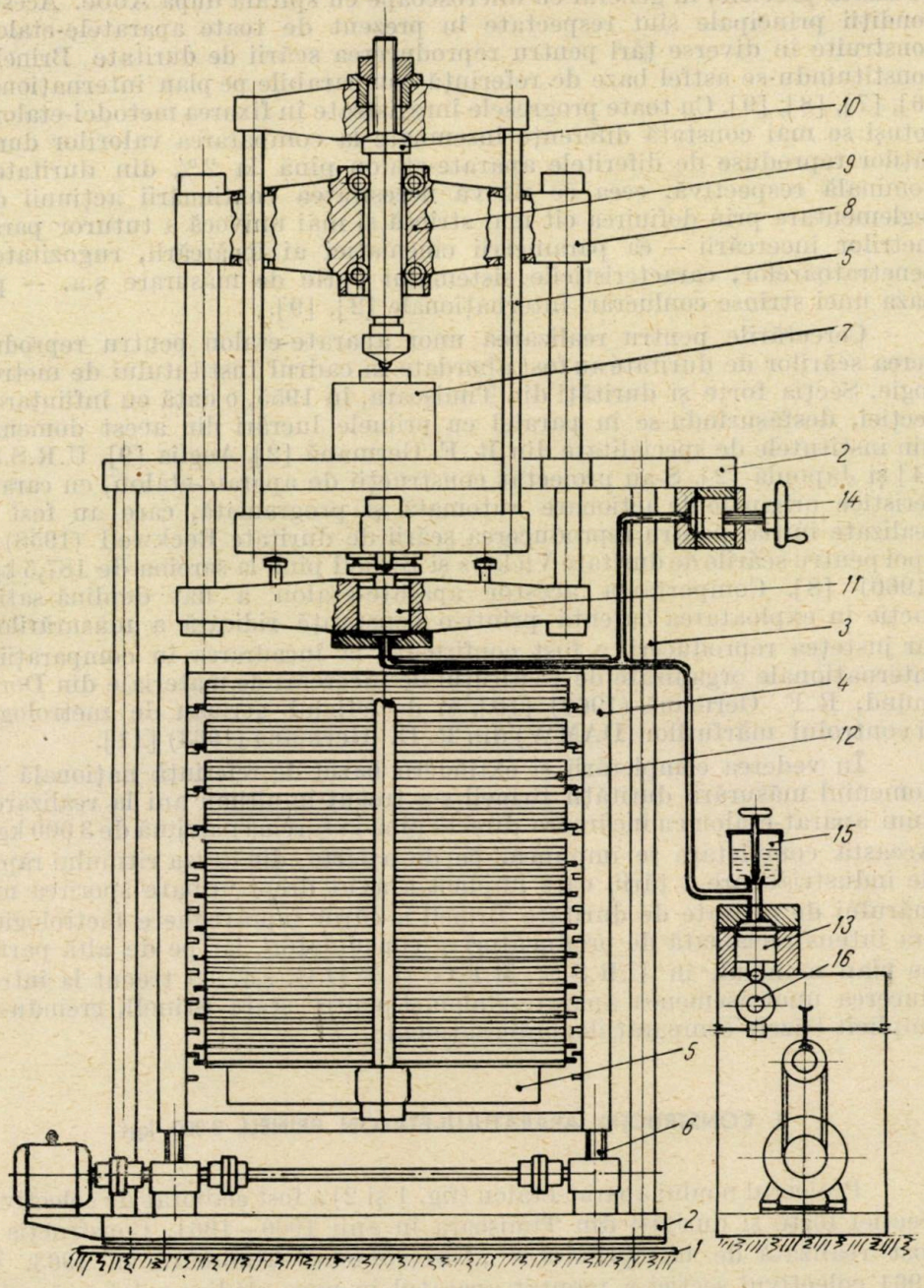


Fig. 1. — Schema aparatului-etalon de reproducere a scării de duritate Brinell.

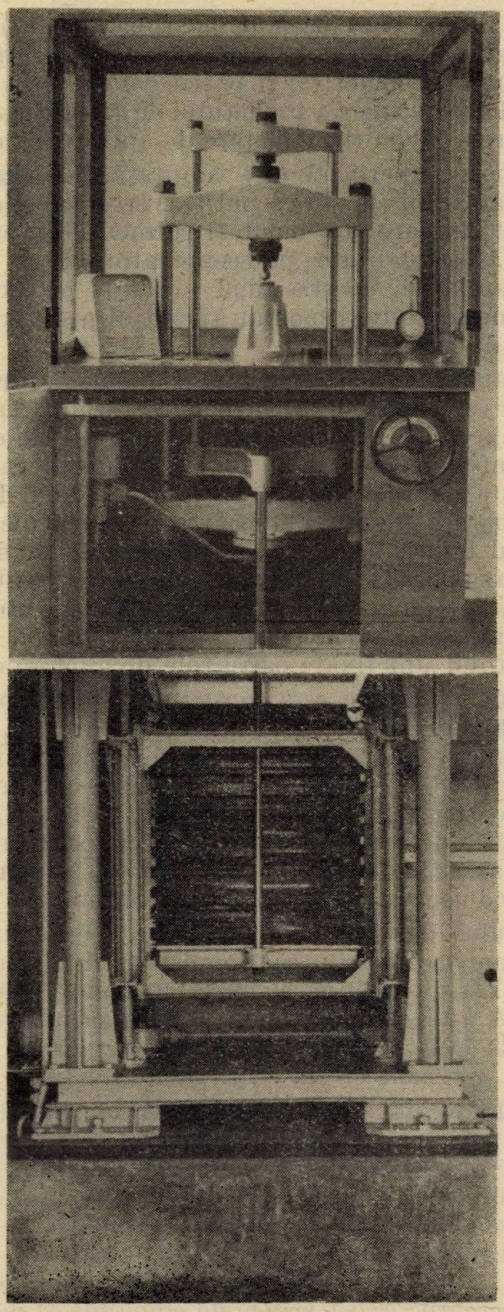


Fig. 2. — Aparatul-etalon Brinell — 3 000 kgf, construcția Institutului de metrologie secția Timișoara.

Aparatul este așezat pe o placă de bază metalică (*1*), cu posibilitatea de reglare a orizontalității. Batiul aparatului este constituit dintr-un schelet metalic, compus din două plăci (*2*) și patru coloane (*3*). Între plăcile (*2*) sînt plasate rastelul de susținere a pachetului de greutăți (*4*), jugul de încărcare (*5*) și reductoarele (*6*) cu tijele filetate de antrenare a rastelului.

Pe placa suport superioară este montată masa aparatului (*7*) și cadrul portal al aparatului (*8*). În corpul traversei superioare a portalului este fixată bucșa (*9*) în care sînt montați rulmenții de conducere a portpenetratorului (*10*). Verticalitatea portpenetratorului se reglează cu ajutorul rulmenților amintiți, aceștia fiind montați pe axe excentrice. În centrul traversei inferioare este montat ajustajul piston-cilindru de acționare (*11*) a jugului de încărcare.

Jugul de încărcare (*5*) este compus din două cadre suprapuse. În traversa superioară este fixată tija portpenetratorului. Traversa mediană, în formă de cruce, permite un decalaj de 90° între tijele cadrului superior și tijele cadrului inferior pe care se așează greutățile la încărcare. Sub traversa mediană este plasat pistonul de acționare al unui dispozitiv hidraulic. Traversa inferioară a jugului de încărcare constituie placa de suport a greutăților. Jugul împreună cu pachetele greutăților de încărcare este echilibrat față de axa portpenetratorului, pentru ca poziția sistemului de încărcare să se mențină neschimbată în cursul întregului ciclu de încercare. Pentru a se împiedica rotirea jugului la încărcare, de partea inferioară a mesei aparatului sînt fixate patru role de ghidare reglabile.

Dispozitivul de încărcare este constituit dintr-un rastel-suport (*4*), 12 pachete de greutăți tarate (*12*) și două reductoare (*6*), care acționează tijele filetate de deplasare a rastelului după direcția verticală. Acționarea se face de un motor electric cuplat cu o transmisie cu curele trapezoidale. La fiecare pachet de greutăți sînt prevăzute patru știfturi, care se sprijină în patru prisme fixate de rama rastelului. La coborîrea rastelului, pachetele de greutăți se așează succesiv pe placa-suport a jugului de încărcare, știfturile desprinzîndu-se de pe prismele rastelului.

Comanda ciclului de încărcare-descărcare se realizează de un dispozitiv hidraulic, compus dintr-un ajustaj piston-cilindru de comandă (*13*), unul de acționare (*11*) și o pompă manuală cu membrană (*14*). Instalația hidraulică adoptată este complet închisă între membranele pistoanelor, evitînd pierderile de ulei. Umplerea cu ulei a sistemului se execută printr-un rezervor (*15*), prevăzut cu un ventil ac de închidere.

Dispozitivul hidraulic este comandat de o camă (*16*), pe care se sprijină, printr-un rulment cu role, pistonul de comandă. Rotirea camei se realizează printr-un reductor, acționat de un motor electric. Prin alegerea profilului camei pot fi impuse caracteristicile cinematice ale ciclului de încărcare : viteza de aplicare și timpul de menținere a încărcării. Cu ajutorul pompei de mînă, poziția jugului de încărcare și, prin aceasta, poziția penetratorului pot fi modificate în funcție de grosimea plăcilor de duritate supuse încercării. Acest sistem de comandă și de acționare automatizat elimină sursele de erori care s-ar putea introduce prin intervențiile operatorului în desfășurarea încercării.

Pornirea motorului electric de antrenare a rastelului cu greutăți și a motorului de rotire a camei de comandă într-un sens sau în sens invers, precum și oprirea lor, se face de la masa aparatului de către un singur operator. Ridicarea sau coborîrea rastelului peste o anumită poziție este oprită cu ajutorul unor limitatoare electrice de cursă. La sfîrșitul ciclului de încărcare, oprirea rotirii camei de comandă se face automat, cu ajutorul unui întrerupător montat pe axul camei de comandă.

Într-un panou plasat pe masa aparatului s-au concentrat lămpi de semnalizare pentru :

— indicarea pachetelor de greutăți așezate pe jugul de încărcare,
— plasarea penetratorului deasupra plăcuței de duritate și
— sesizarea momentului desprinderii pistonului de acționare de jugul de încărcare, momentul aplicării penetratorului încărcat pe plăcuța de examinat.

Încercarea durității Brinell la aparatul etalon se desfășoară după următorul program :

a) În funcție de grosimea plăcuțelor supuse etalonării se fixează poziția penetratorului cu ajutorul pompei de mînă cu membrană. Pompa permite deplasarea verticală a penetratorului pînă la 10 mm. La curse mai mari, tija portpenetratorului trebuie ridicată sau coborîtă în traversa superioară a jugului de încărcare prin deplasarea pivoților sferici ai portpenetratorului. Distanța dintre plăcuță și penetrator se reglează inițial la circa 0,5 mm. La această distanță, becul de semnalizare al poziției penetratorului se aprinde, stingîndu-se apoi o dată cu coborîrea penetratorului în cursul încercării.

b) Jugul de încărcare se sprijină inițial pe tampoanele fixate în traversa inferioară a portalului. În această poziție se depun pachetele de greutăți, alese corespunzător sarcinii de încercare, pe jugul de încărcare, așezarea lor fiind urmărită de semnalizările succesive ale panoului. Coborîrea rastelului se oprește o dată cu atingerea sarcinii alese.

c) Penetratorul încărcat cu greutățile de pe jug este adus deasupra plăcuței prin rotirea camei de acționare. Controlul poziției inițiale este asigurat de becul de semnalizare.

d) După așezarea plăcuței de etalonat sub penetrator, se comandă rotirea camei, care provoacă deplasarea pistonului de comandă și simultan și deplasarea pistonului de acționare. La coborîrea pistonului de acționare, penetratorul ajunge să se sprijine pe plăcuța de examinat, desprinzîndu-se jugul de încărcare de pe pivotul pistonului de acționare. Apoi, în cursa de ridicare, pistonul de acționare descarcă penetratorul de pe plăcuța de duritate. După terminarea ciclului, rotirea camei este oprită în mod automat. Durata totală a unui ciclu este de 60 s, iar timpul de menținere a sarcinii aplicate pe plăcuță poate fi reglat pînă la 35 s, prin schimbarea poziției inițiale a penetratorului deasupra plăcuței. La o modificare a duratei în limite mai largi se necesită înlocuirea camei de comandă. Prin alegerea profilului camei poate fi reglată și viteza de aplicare a sarcinii.

Încercarea descrisă se desfășoară complet automat, fără intervenția operatorului. În cazul unor încercări speciale cu timpi variabili, cama de

comandă poate fi oprită în orice poziție de operator. După expirarea duratei alese, cama poate fi pornită în același sens sau în sens invers, corespunzător modului de lucru adoptat de operator.

3. MĂSURĂTORI EXECUTATE

Din descrierea construcției și a modului de funcționare al aparatului-etalon Brinell rezultă că s-au asigurat toate condițiile impuse pe plan internațional unui aparat-etalon de duritate. Astfel imprimarea urmei pe plăcuța de duritate se obține prin greutăți direct aplicate pe penetrator cu ajutorul unui jug de încărcare echilibrat, sprijinit de tija portpenetratorului pe o suprafață de contact sferică. Singura conducere care intervine în sistemul de încărcare sînt rulmenții cu bile, care ghidează mișcarea de coborîre și de ridicare a portpenetratorului și prin aceasta a întregului jug de încărcare. Viteza de aplicare și durata de menținere a sarcinii sînt prestabilite și reproduse automat de cama de comandă, evitîndu-se orice variație a ciclului de încercare, condiții care nu sînt asigurate de construcțiile similare din străinătate [12], [13].

Ținînd seama de situația desfășurării încercării la aparatul-etalon construit, precizia măsurării durității ajunge să depindă numai de valoarea forței aplicate (precizia greutăților tarate), de variația formei penetratorului (diametrul bilelor) și de condițiile de citire a diametrelor urmelor.

În vederea asigurării unei reproduceri riguroase a sarcinilor de încercare, greutățile aparatului-etalon au fost tarate cu o precizie de 0,004 % din valoarea nominală, afectîndu-se corecțiile necesare pentru accelerația căderii libere de la Timișoara. Pentru fiecare greutate s-au efectuat cîte trei cîntăriri prin metoda substituției, intercalîndu-se cu cîntăriri de etaloane. Mărimea greutății s-a determinat ca media aritmetică a rezultatelor celor trei operații de cîntărire.

Bilele pentru penetratoare de ∅ 2,5 ; 5 și 10 mm au fost alese dintr-un lot de 24 de bucăți în baza unor serii de măsurători ; s-au reținut numai bilele ale căror diametre, măsurate în 9 plane diferite, se înscriau în cîmpul de toleranță de $\pm$ 0,001 mm, toleranță prescrisă în recomandările recente internaționale pentru aparatele-etalon, ISO TC/17—1964 și OIML SRY3—1964.

Desfășurarea încărcării a fost normalizată prin utilizarea unei came cu un profil care a impus o viteză de aplicare a penetratorului de 1 mm/s și o durată de încărcare de 30 s. Respectarea acestor caracteristici cinematice ale ciclului de încercare, înscrise în recomandările internaționale menționate, a fost urmărită inițial prin măsurări directe, ajustîndu-se în mod corespunzător profilul camei. Totodată s-a controlat și aplicarea axială, fără pendulări și rotiri, a penetratorului încărcat cu greutăți în momentul desprinderii de pe pivotul pistonului de acționare (11, fig. 1). Printr-o îngrijită echilibrare a sistemului penetrator-jug-greutăți s-a ajuns ca înclinările față de axa penetratorului să fie sub 1: 10 000, iar eventualele rotiri să fie sub 22″, aceste deviații fiind măsurate la o apli-

care a jugului fără o conducere în rolele de ghidare montate sub masa aparatului etalon (7, fig. 1).

De altfel eliminarea pendulării penetratorului în cursul încercării a fost confirmată și de menținerea urmelor la o formă circulară. După echilibrare, în tot cursul încercărilor nu s-a evidențiat nici o tendință de ovalizare a urmelor, diferența dintre două diametre perpendiculare situîndu-se în toate cazurile sub 1 % din diametrul mediu al urmei fără o orientare sistematică. Aceste ovalizări neorientate apar inerent din cauza neuniformității și anizotropiei straturilor superficiale la orice metale, oricît de îngrijit ar fi elaborate și prelucrate mecanic și termic.

Pentru măsurarea urmei, condițiile indicate în recomandările internaționale menționate anterior sînt insuficient definite, cu toate că numeroasele cercetări au relevat diferențe sistematice între citirile efectuate la diverse aparate optice [14].

Se fixează univoc numai valoarea diviziunii aparatului la 0,002 mm pentru urmele executate cu bile de ∅ 5 și ∅ 10 mm și de 0,001 mm pentru urmele efectuate cu bile de ∅ 2,5 mm. Condițiile de iluminare sînt indicate doar calitativ prin „iluminare uniformă a cîmpului vizual și cu un contrast maxim între urmă și suprafața plăcuței".

În măsurările efectuate s-a utilizat pentru citirea urmelor un microscop universal cu masă deplasabilă și citirea la un microscop cu spirală după Abbé. Pentru a se menține eroarea relativă constantă, independentă de mărimea urmei măsurate, s-a impus ca mărimea virtuală a urmei vizate în ocular să rămînă aceeași la toate măsurările. Această condiție implică un produs constant între diametrul cîmpului vizual și grosismentul dispozitivului optic. Pentru satisfacerea acestei condiții, la microscopul universal s-a adaptat un microscop de vizare a urmei cu ocular cu fire reticulare și cu obiective schimbabile, care permit realizarea unor grosismente de 45 × ; 90 × și 180 ×, imaginea urmei fiind menținută astfel la un diametru de circa 150 mm la toate urmele măsurate.

Comportarea noului aparat-etalon la reproducerea scării de duritate Brinell a fost urmărită printr-o serie de măsurări efectuate pe plăcuțe de duritate fabricația Werkö, etalonate de Oficiul german de metrologie și controlul mărfurilor (DAMW) din R. D. Germană. Măsurările s-au executat în două faze. Inițial s-a examinat o trusă constituită ad-hoc din cîte trei plăcuțe cu duritatea între 200 și 360 HB pentru condițiile normale de încercare a oțelurilor de ∅ 2,5/187,5 kgf, ∅ 5 mm/750 kgf și ∅ 10 mm/3 000 kgf. Apoi, înregistrîndu-se performanțe bune în reproducerea durităților, s-a trecut la operații de etalonare în serie pe plăcuțe Werkö, etalonate la fabricație de DAMW. Pînă în prezent s-au etalonat: 54 de plăcuțe la ∅ 2,5 mm/187,5 kgf, 35 de plăcuțe la ∅ 5 mm/750 kgf și 26 de plăcuțe la ∅ 10 mm/3 000 kgf.

Corespunzător metodologiei de etalonare practicată în prezent pe plan mondial s-au executat pe fiecare plăcuță, avînd o suprafață sub 100 cm², cîte 5 urme de duritate repartizate pe întreaga suprafață. Duritatea nominală este determinată ca media aritmetică a durităților celor 5 urme, iar uniformitatea reproducerii se apreciază din mărimea diferenței

dintre diametrul maxim și diametrul minim măsurat la cele 5 urme, amplitudinea dispersiei.

Recomandările internaționale limitează amplitudinea relativă a dispersiei celor 5 urme la 2% pentru durități sub 225 HB, respectiv la 1% la durități peste 225 HB. Aceste limite sînt extinse de recomandările OIML SRY 3—1964 și ca erori relative între durităţile nominale, durităţile medii, stabilite la două operații succesive de etalonare. Evident, aceste limite includ atît erorile de reproducere ale aparatelor-etalon, cît și influența neomogenității și inconstanței în timp a metalului plăcuțelor. O separare riguroasă a celor două surse de erori nu a putut fi deocamdată stabilită, cercetările laborioase întreprinse în acest scop în diverse laboratoare din străinătate sînt încă în curs [9], [15]. În orice caz, în prezent menținerea constantă a durității nominale a plăcuțelor este asigurată numai pentru un interval de 1—2 ani, urmînd ca prin operații de reetalonare să se stabilească periodic duritatea nominală sub rezerva ca uniformitatea seriei de 5 măsurări să se înscrie în limitele prescrise.

La încercările de duritate inițiale pe trusa de 9 plăcuțe, pentru o urmărire cît mai strînsă a funcționării aparatului construit s-au executat două serii de cîte 5 urme, plasate alternativ în dreapta și în stînga urmelor imprimate la etalonarea DAMW. Totodată, pentru a se evita o eroare sistematică de măsurare a diametrului urmei, s-au remăsurat cu microscopul descris anterior urmele etalonărilor DAMW. Aceste remăsurări, la care s-au înregistrat durități medii mai mari pînă la + 3 HB față de durităţile înscrise pe plăcuțe, au constituit mărimile de referință în compararea rezultatelor încercărilor. La determinarea durității, în toate încercările executate s-au utilizat tabelele detaliate elaborate de K. Hormuth [16], care permit evaluarea directă a durității pentru diversele diametre pînă la diferențe de 0,001 mm, corespunzător preciziei de măsurare a microscopului.

Rezultatele obținute la aceste serii de încercări de duritate sînt redate în histogramele din figura 3. Pe lîngă măsurările DAMW și cele determinate cu aparatul nou construit IM B—3 000 seria I și IM B—3000 seria II, pe figura 3 mai sînt înscrise rezultatele încercărilor executate cu un aparat etalon Vickers-Brinell la ∅ 2,5 mm/187,5 kgf, existent în laboratoarele din Timișoara ale Institutului de metrologie, omologat în 1961 [8]. Cu aparatul etalon Vickers-Brinell s-au executat de asemenea cîte două serii de 5 urme IM BV—187,5 seria I și IM BV—187,5 seria II, dispuse alternativ în dreapta și în stînga urmelor imprimate cu aparatul etalon IM B—3 000 kgf.

Din analiza mărimii durităţilor reproduse cu aparatul-etalon IM B—3 000 reiese o majorare sistematică față de durităţile stabilite de DAMW. Dacă la încercările cu ∅ 2,5 mm/187,5 kg aceste creșteri se situează în limitele dispersiei celor 5 urme ale fiecărei serii, în schimb la încercările cu ∅ 5 mm/750 kgf și ∅ 10 mm/3 000 kgf majorarea durității este evidentă, înregistrîndu-se diferențe pînă la + 4 HB. Aceste majorări apar și mai mari în cazul cînd se raportează direct la duritatea inscripționată pe plăcuțe, față de care la remăsurarea urmelor imprimate la etalo-

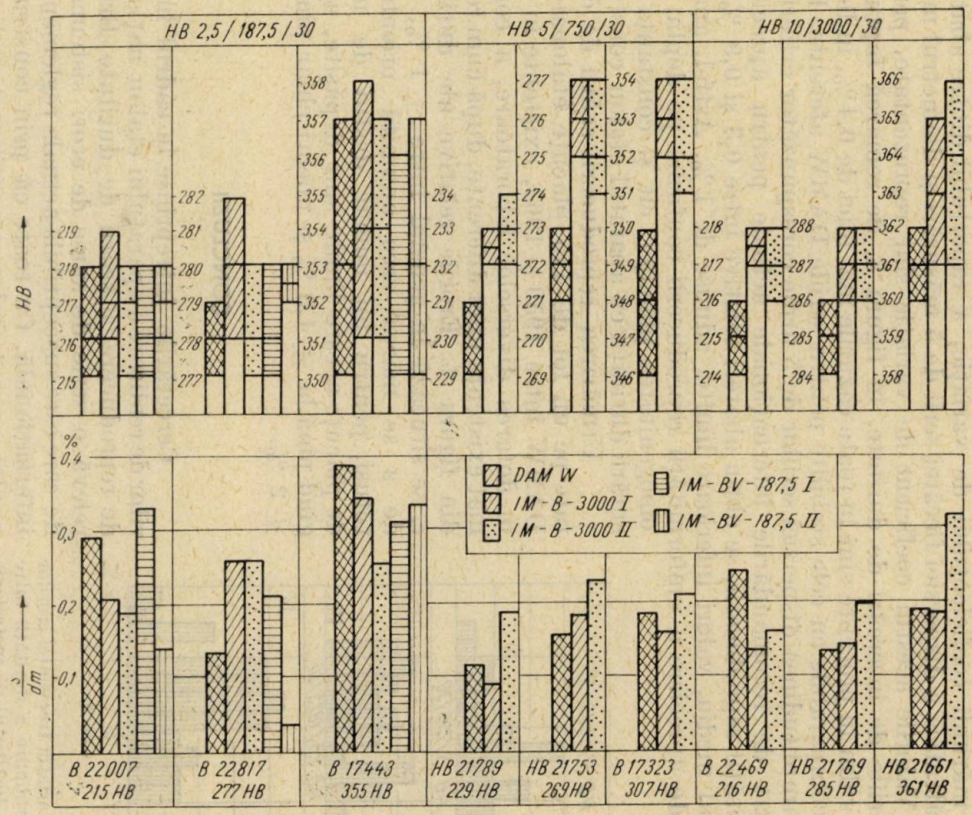


Fig. 3. — Rezultatele încercărilor de duritate Brinell executate pe trusa de plăcuţe etalonate iniţial de DAMW.

narea DAMW s-au constatat în prealabil diferențe pînă la + 3 HB. Cauza acestor diferențe în reproducerea scării de duritate nu poate fi deocamdată stabilită, întrucît nu este confirmată constanța comportării metalului plăcuțelor, care ar putea eventual să fi suferit un proces de îmbătrînire în intervalul scurs între etalonările DAMW și măsurările efectuate la laboratorul din Timișoara [15].

O apreciere a reproductibilității măsurărilor este evidențiată de analiza mărimii coeficientului de variație, a raportului dintre abaterea medie pătratică a dispersiei fiecărei serii de 5 măsurări și diametrul mediu (s/dm). Valorile acestui coeficient de variație sînt reprezentate, pentru toate seriile de încercări de duritate, în figura 3. Se remarcă faptul că valorile s/dm în procente sînt în toate cazurile mai mici de 0,4 %, în limite riguros comparabile cu cele stabilite pentru seriile DAMW aferente. Examinînd amplitudinea dispersiei seriilor de 5 urme corespunzător criteriului preconizat de recomandările internaționale actuale pentru aprecierea uniformității reproducerii, se obțin abateri relative între 0,3 și 0,9 % din diametrul mediu, valori inferioare limitei admise de 1 %. Astfel, ambele criterii de apreciere a uniformității reproducerii confirmă pe deplin atît omogenitatea plăcuței, cît și constanța măsurării durității cu aparatul etalon construit.

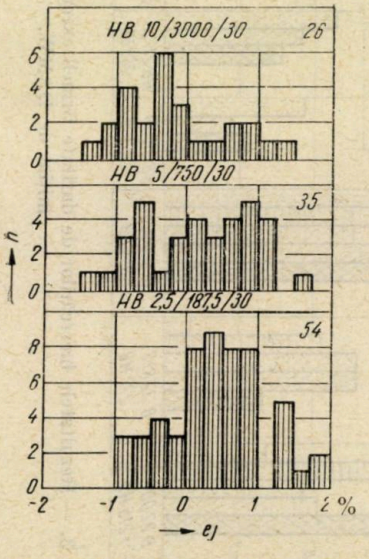


Fig. 4. — Variația frecvenței erorilor e_j de determinare a durității între DAMW și Institutul de metrologie secția Timișoara pe un lot de 115 plăcuțe etalonate inițial de DAMW.

Urmărirea reproducerii scării de duritate pe un lot de 115 plăcuțe etalonate la DAMW între 1959 și 1963, existente în țară în dotarea diverselor laboratoare, a confirmat existența unor diferențe, după cum reiese din figura 4. Erorile relative ale durității e_j se situează în general între $\pm$ 1 %, fără de a se marca vreo anumită orientare; totuși, pentru un număr destul de mare de plăcuțe aceste limite sînt depășite, ajungînd pînă la $\pm$ 1,5 % și uneori chiar pînă la $\pm$ 2 %.

CONCLUZII

Cercetările întreprinse în cadrul lucrărilor de realizare a aparatului etalon național, de reproducere a scării de duritate Brinell relevă o serie de surse de erori sistematice de care este susceptibilă actuala reglementare internațională. Cu toate că prin construcția noului aparat-etalon s-a asigurat aplicarea directă și axială a sarcinii cu greutăți tarate și echilibrate, iar desfășurarea ciclului de încercare a fost riguros respectată prin introducerea unui dispozitiv hidraulic cu program și automatizat, totuși se înregistrează diferențe față de etalonările executate la un alt aparat-etalon, aparatul Oficiului german de metrologie și controlul mărfurilor

(DAMW) din R. D. Germană, care respectă aceleași condiții de funcționare. Diferențele dintre durităţile stabilite la cele două aparate se consideră că se datoresc lipsei de reglementare a unor parametri care pot influența măsurările, și anume :

— fixarea univocă a condițiilor de măsurare optică a urmelor, în principal a grosismentului și a iluminării ;

— introducerea unei viteze normalizate de aplicare a penetratorului în locul actualei prescripții limitative, ca viteza să fie sub 1 mm/s ;

— prescrierea unor anumite toleranțe pentru ovalitatea urmelor, care vor impune atît un control suplimentar în funcționarea aparatelor-etalon, cît și o condiție de omogenitate a metalului plăcuțelor.

Realizarea unei reglementări unitare internaționale prin specificarea tuturor condițiilor de măsurare și încercare, atît a celor sesizate în cercetările întreprinse, cît și a unor eventuale alte surse de erori sistematice, se va putea asigura numai prin inițierea unor comparații internaționale între laboratoarele oficiale din diferitele țări. Fără o asemenea reglementare unitară și univocă a metodologiei reproducerii scării de duritate Brinell, rezultatele diverselor încercări vor rămîne susceptibile de diferențe sistematice.

BIBLIOGRAFIE

1. Б. И. Филипчук, *Современное состояние техники определения твердости металлов*. Обзорная монография, *13* (1960), Стандартгиз.
2. K. Meyer, *Über den gegenwärtigen internationalen Stand der technischen Härteprüfung*. Schweizer Archiv, **28**, *1*, 7—38 (1962).
3. М. Ф. Маликов, *Основы метрологии*, Москва, 1949.
4. Б. И. Филипчук, *Обзор теории твердости*. Стандартгиз, 1962.
5. H. Weingraber, *Technische Härtemessung*, München, Edit. C. Hauser, 1952.
6. K. Hormuth, *15 Jahre Hauptlaboratorium für Kraft-, Härte- und mechanische Schwingungsmessung im Deutschen Amt für Messwesen*. Deutsches Amt für Messwesen der Deutschen Demokratischen Republik, 1963.
7. W. Ermlich, W. Hengemüle, *Untersuchung von Werkstoffprüfmaschinen*, în E. Siebel, N. Ludwig, *Handbuch der Werkstoffprüfung*, vol. I, Springer, 1958.
8. M. Rațiu, *Realizarea aparatelor-etalon pentru măsurarea statică a durității Rockwell și Vickers*, Comunicări și realizări din activitatea științifică a Institutului de metrologie, 1962, p. 35—44.
9. R. S. Marriner, *The precision and accuracy of the Vickers, Rockwell and Brinell Hardness Tests*, Acta IMEKO, *21*, UK 245, Stockholm, 1964.
10. M. Rațiu, *Despre precizia reproducerii unităților de duritate Rockwell*. St. cerc. metalurg., *6*, 507—517 (1964).
11. K. Hormuth, *Mesurages internationaux de comparaison de dureté et proposition pour la fixation d'une base de référence pour le procédé de mesurage de dureté Rockwell*. Bulletin de l'Organisation Internationale de Métrologie Légale, *4*, *14*, 20—30 (1963).
12. M. Rațiu, R. Prexl, *Influența vitezei de încărcare asupra durității Rockwell*. St. cerc. metalurg., **9**, *2*, 275—288 (1964).

13. A. Krisch, *Der Eindringvorgang bei der Härteprüfung*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, **35**, *10*, 993—997 (1964).

14. W. Illig, *Fehleranalyse an handelsüblichen Geräten zur optischen Auswertung von Härteprüfeindrücken nach Vickers und Brinell*. VDI.-Berichte, *41*, 189—193 (1961).

15. Е. А. Волкова, А.В. Смирнов, *Неоднородности мер твердости из углеродистой стали и способы ее устранения*, Труды ВНИИМ 50—110. Стандартгиз, Ленинград, 1960.

16. K. Hormuth, *Härtetabellen*. VEB, Leipzig, Fachbuchverlag, 1963.

O CONTRIBUȚIE LA STUDIUL INFLUENȚEI CUPRULUI ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE OȚELULUI OLC 35

DE

E. IOVIȚIU

Statisticile mondiale privind conținutul de cupru în producția de oțeluri arată o creștere lentă și continuă. Astfel, în 1940, în oțelul Martin, conținutul de cupru a fost de 0,15 %, iar în 1960 s-a înregistrat o creștere la 0,20 % [3]. Această creștere se datorește în mare parte deșeurilor utilizate la elaborarea oțelului. Cum fierul vechi introdus în circuit conține cîteva zecimi de procente de cupru și cum cuprul se oxidează mai greu decît fierul, el trece în masa metalică la elaborare, îmbogățind oțelul în cupru. În această situație, cercetarea influenței cuprului din oțel este o problemă care interesează și industria Republicii Socialiste România, cu atît mai mult cu cît minereurile noastre de fier conțin un procentaj de cupru mai ridicat decît cel obișnuit.

1. Literatura de specialitate aduce o serie de date privind influența cuprului din oțel asupra caracteristicilor sale mecanice. Se arată că îmbogățirea oțelului în cupru majorează limita de curgere și rezistența la rupere, rezistența la coroziune și la uzură, precum și rezistența la cald. Se mai menționează influența favorabilă asupra călibilității oțelului și a fluidității la turnare, avînd de asemenea influență favorabilă asupra capacității de cementare a oțelurilor. Ca influență nefavorabilă a cuprului se amintesc în special sudabilitatea și fisurarea la suprafață la deformarea la cald a oțelului bogat în cupru, defect care se evidențiază în special la proba de îndoire la cald [1]).

În literatura consultată nu s-au găsit cercetări privind influența cuprului asupra rezistenței la oboseală, asupra interdependenței dintre reziliența în direcția laminării și în aceea transversală și asupra rezistenței la uzură.

---

[1]) Despre aceste aspecte ale influenței cuprului nu se tratează în cadrul acestei lucrări. Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

2. În prezenta lucrare se urmărește influența cuprului asupra caracteristicilor mecanice ale oțelului OLC 35 după STAS 880—60, măsurările s-au extins asupra rezistenței la oboseală la încovoiere rotativă, a rezilienței în direcția laminării și în aceea transversală, a rezistenței la uzură și a durității Vickers.

3. Influența cuprului s-a cercetat asupra a 15 șarje. Analiza chimică prescrisă pentru oțel marca OLC 35 este : C = 0,32 — 0,39 %; Mn = = 0,50 — 0,80 %; Si = 0,17 — 0,37 %; S_{max} = 0,04 % și P_{max} = 0,04 %. În unele cazuri, conținutul de cupru se limitează la maximum 0,30 %. Tabela 1 conține analiza șarjelor examinate. După conținutul lor de cupru, șarjele se pot împărți în trei grupe :

— *grupa A* — 6 șarje, cu un conținut mediu de cupru de 0,1 %, livrate sub formă de bare *laminate* de ∅ 25 mm, cercetate în cadrul unor lucrări privind caracteristicile de oboseală a oțelurilor [1];

— *grupa B* — 5 șarje, cu un conținut de cupru între 0,17 și 0,32 %, media fiind de 0,26 %, livrate în bare *laminate* de ∅ 25 mm și *țagle* de aproximativ 70 × 70 mm, și

— *grupa C* — 4 șarje, cu un conținut bogat în cupru. Ele au fost obținute prin retopirea unei șarje, cu circa 0,25 % Cu, într-un cuptor electric, în vederea îmbogățirii în cupru la 0,69, 0,82, 0,97 și 1,18 %; media conținutului de cupru a acestei grupe a fost 0,92 %. Materialul s-a livrat în stare *forjată*, în țagle de 70 × 70 mm.

4. Pentru determinarea influenței cuprului asupra caracteristicilor mecanice s-au efectuat încercări de *întindere* — STAS 200—60 — pe epruvete cilindrice scurte la L/d = 10. *Reziliența* s-a determinat pe epruvete Mesnager, STAS 1 400—59. S-a mai determinat duritatea Vickers STAS 492—58 și rezistența la uzură după o metodă descrisă în [2]. Din figura 1 rezultă modul de prelevare a epruvetelor din țagle și marcarea lor. Toate încercările s-au efectuat pe epruvete tratate termic. Tratamentul a constat dintr-o normalizare urmată de călire și revenire, la temperaturile arătate în tabela 1.

5. *Variația caracteristicilor mecanice statice în funcție de conținutul de cupru.* Pentru oțelul OLC 35, standardul prevede în stare îmbunătățită : $\sigma_{c\,min}$ = 34 kgf/mm², $\sigma_{r\,min}$ = 55 kgf/mm² și δ_{10} = 18 %. În figura 2 s-a prezentat variația caracteristicilor mecanice la *întindere* determinate la această încercare, în funcție de conținutul de cupru. Pentru grupa *A* de oțeluri s-au marcat în diagramă numai valorile medii pe întreaga grupă. Pentru grupa *B* de oțeluri s-au marcat tot numai valori medii, dar separat pentru epruvetele extrase din țagle și cele ce se referă la epruvete confecționate din bare de ∅ 25 mm. Valorile obținute asupra epruvetelor extrase din bare sînt ceva mai mari decît cele obținute asupra celor extrase din țagle.

Tabela 1

Analiza chimică a oţelurilor încercate şi tratamentul termic aplicat epruvetelor

Indicativ	Grupa după conţinutul în cupru	Tratamentul termic Temperatura °C			Compoziţia chimică						Incluziuni de gaze					
											cc/100 g de metal				% greutate	
		Normalizare	călire *)	Revenire	C	Si	Mn	P	S	Cu	Total	CO	H_2	N_2	0 %	N %
19		830	840	550	0,393	0,21	0,76	0,036	0,033	0,12						
26		850	850	600	0,353	0,30	0,50	0,020	0,030	0,08						
27	*A*	840	860	575	0,303	0,34	0,57	0,023	0,025	0,09						
28	Cu = 0,1 %	850	860	600	0,300	0,35	0,56	0,018	0,025	0,05						
29		830	840	550	0,373	0,32	0,65	0,032	0,057	0,14						
30		860	880	650	0,300	0,30	0,58	0,036	0,035	0,125						
74		840	840	600	0,38	0,27	0,53	0,024	0,034	0,23	9,5	6,8	0,5	2,4	0,0049	0,0030
					0,37	0,32	0,51	0,036	0,033	0,24	9,2	6,8	0,5	2,4	0,0049	0,0030
75		850	850	600	0,38	0,17	0,68	0,040	0,026	0,25	11,0	7,6	0,5	3,6	0,0056	0,0045
					0,37	0,30	0,64	0,033	0,027	0,26	11,6	7,4	0,5	3,0	0,0053	0,0037
	B									—	9,0	6,9	0,5	1,8	0,0049	0,0022
76	Cu = 0,26 %	850	850	600	0,36	0,33	0,70	0,037	0,029	0,169	9,4	6,6	0,5	2,4	0,0047	0,0030
77		850	850	600	0,36	0,33	0,75	0,029	0,019	0,34	14,1	11,0	0,5	3,3	0,0079	0,0041
					0,35	0,37	0,71	0,031	0,021	0,32	12,3	10,0	0,5	2,3	0,0071	0,0029
78		860	860	600	0,32	0,37	0,76	0,033	0,038	0,28	9,7	7,1	0,5	2,3	0,0051	0,0029
					0,33	0,38	0,74	0,041	0,026	0,30	10,5	7,4	0,5	3,2	0,0053	0,0040
101	*C*	850	850	600	0,44	0,32	0,65	0,032	0,026	0,69	13,4	9,8	2,6	1,0	0,0070	0,0015
102		850	850	600	0,50	0,33	0,75	0,029	0,025	0,82	12,2	8,6	2,0	1,6	0,0062	0,0020
103	Cu=0,7—1,2 %	850	850	600	0,47	0,31	0,70	0,030	0,029	0,97	12,8	9,4	1,5	1,9	0,0067	0,0025
104		850	850	600	0,52	0,33	0,68	0,030	0,026	1,18	16,0	12,2	2,0	1,8	0,0086	0,0020

*) Răcire în apă.

Din examinarea curbelor din figura 2 reiese că o dată cu majorarea conținutului de cupru crește sensibil rezistența la rupere σ_r și rezistența la curgere σ_c. Alungirea la rupere δ_{10} prezintă o mică scădere, iar contracția la rupere practic nu arată o variație.

Pentru o mai bună evidențiere a influenței cuprului asupra cifrelor de rezistență mecanică, în diagrama din figura 3 s-au trecut *variațiile*

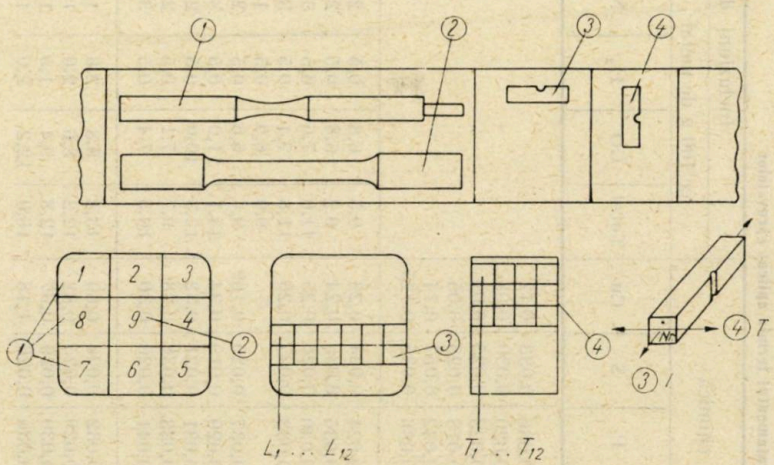


Fig. 1. — Modul de prelevare și marcare a epruvetelor din țagle.

procentuale ale limitelor la curgere și rezistența la rupere, respectiv ale variației alungirii și contracției la rupere, raportate toate la valorile care corespund oțelului OLC 35 cu un conținut de 0,1 % Cu. Din această diagramă rezultă că, la conținuturi de cupru de la 0,1 la circa 0,7 %, creșterea rezistenței la rupere σ_r și în special a limitei de curgere σ_c este mai accentuată. Astfel, unei creșteri de la 0,1 la 0,7 % Cu îi corespunde o creștere a rezistenței la rupere de aproximativ 4,5 % la fiecare 0,1 % Cu în plus. Pentru aceeași creștere de conținut de cupru, limita de curgere crește cu circa 7 %. În intervalul de la 0,7 la 1,2 % Cu, creșterea acestor cifre de rezistență se diminuează, tinzînd spre valori-limită, iar rezistențele la curgere și rupere prezintă majorări numai de 5, respectiv 2 %, față de valorile stabilite la 0,7 % Cu pentru fiecare 0,1 % Cu în plus. Scăderea alungirii la rupere δ în întreg intervalul la conținuturi crescînde de cupru de la 0,1 la 1,2 % este numai de 0,2 % pentru fiecare 0,1 % Cu în plus.

Contracția de rupere prezintă o variație neînsemnată la creșterea conținutul de cupru. Aceste variații sînt în concordanță cu datele din literatură [4], [5]. Astfel, E. Houdremont [4] a cercetat influența cuprului în oțelurile-carbon slab aliate cu mangan și siliciu, de tipul oțelului St 52 (OLX 52 sau 17 M13), destinate pentru construcții metalice, cu o compoziție de 0,20 % C, 1,4 — 1,6 % Mn și 0,15 — 0,45 % Cu. Pentru aceste oțeluri a găsit într-o șarjă cu 0,45 % Cu o creștere a limitei de curgere cu 1,4 kgf/mm² și o creștere a rezistenței la rupere cu 2 kgf/mm². Mai arată

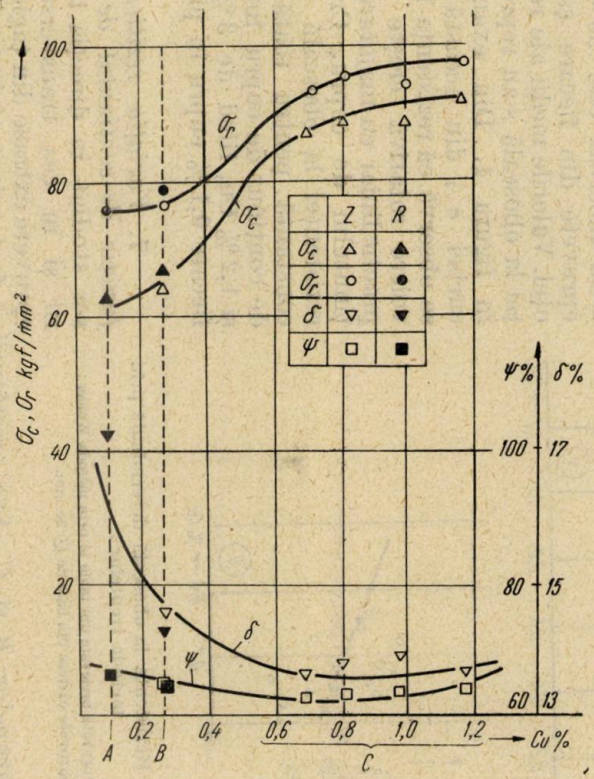
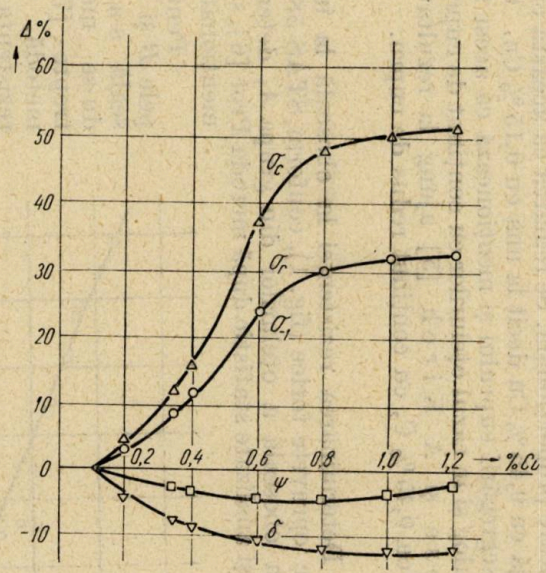


Fig. 2. — Caracteristicile mecanice ale şarjelor încercate în funcţie de conţinutul de cupru din oţel; epruvete prelevate din ţagle (Z) şi bare Ø 25 mm (R).

Fig. 3. — Variaţia procentuală a caracteristicilor mecanice în funcţie de procentul de cupru, raportate la cifrele obţinute pe oţelul cu 0,1 % Cu.



că dacă se supune un astfel de oțel la o revenire la 450 — 550°C se constată o creștere a limitei de curgere fără ca rezistența la tracțiune să sufere o modificare proporțională. Se remarcă că această creștere mai pronunțată la o șarjă cu 0,45 % Cu decît la una cu 0,15 % Cu. Creșterea o atribuie în special segregării cuprului și menționează că acest fenomen se produce în mod analog și în cazul oțelurilor cu conținut de cupru care depășește 0,5 %. A. Rose și A Kirch [5] ajung la rezultate similare, cercetînd un oțel cu 0,45 % C, cu conținut redus de cupru.

6. Determinarea rezistenței la oboseală la încovoiere rotativă s-a făcut pe epruvete torice (fig. 1), conform STAS 5878—58. Valorile rezistenței la oboseală a oțelurilor din grupa *A*, determinate după metoda Wöhler și analizate statistic după metoda Prot [6], s-au preluat din studiul menționat anterior [1].

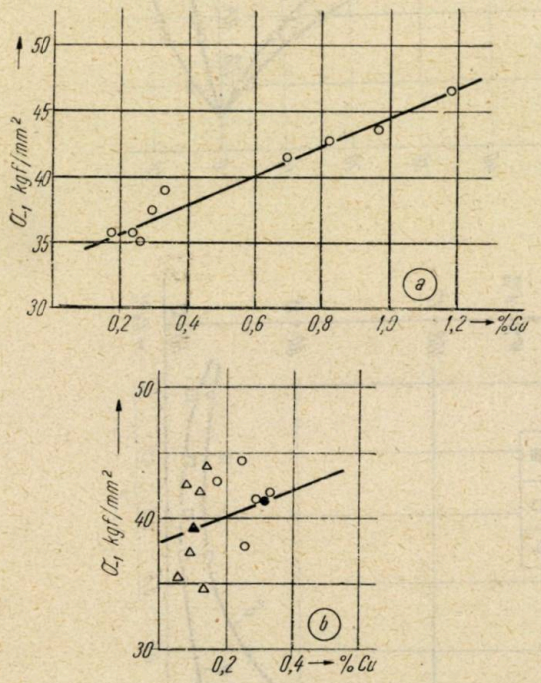


Fig. 4. — Rezistența la oboseală determinată prin metoda treptelor:
— *a* — pe epruvete prelevate din țagle și prin metoda Wöhler;
— *b* — pe epruvete extrase din bare de ∅ 25 mm.

Pentru oțelurile din grupele *B* și *C*, rezistența la oboseală s-a determinat utilizîndu-se metoda încercărilor în trepte [7]. Folosind această metodă, se poate determina rezistența la oboseală și cu un număr relativ mic de epruvete. S-au încercat cîte 20 — 24 de epruvete din fiecare șarjă de oțel. Valorile medii ale rezistenței la oboseală s-au reprezentat în figura 4. Din examinarea curbei σ_{-1} din această figură se observă că rezistența la încovoiere rotativă crește lent și practic liniar cu majorarea conținutului de cupru. Creșterea rezistenței la oboseală rămîne constantă pentru toată gama de conținut de cupru între 0,1 și 1,2 % Cu, fiind de 3 % de la fiecare 0,1 % cupru în plus.

7. *Variația rezilienței în funcție de conținutul de cupru* s-a studiat în direcția laminării și în cea transversală pe epruvete extrase din țagle aparținînd grupelor *B* și *C*. Axa crestăturii a fost orientată la toate epruvetele perpendicular pe direcția laminării, așa cum se arată în figura 1. Determinările s-au efectuat la temperaturile de + 20, 0, —20 și — 40°C. La fiecare treaptă de temperatură s-au încercat trei epruvete. Variația

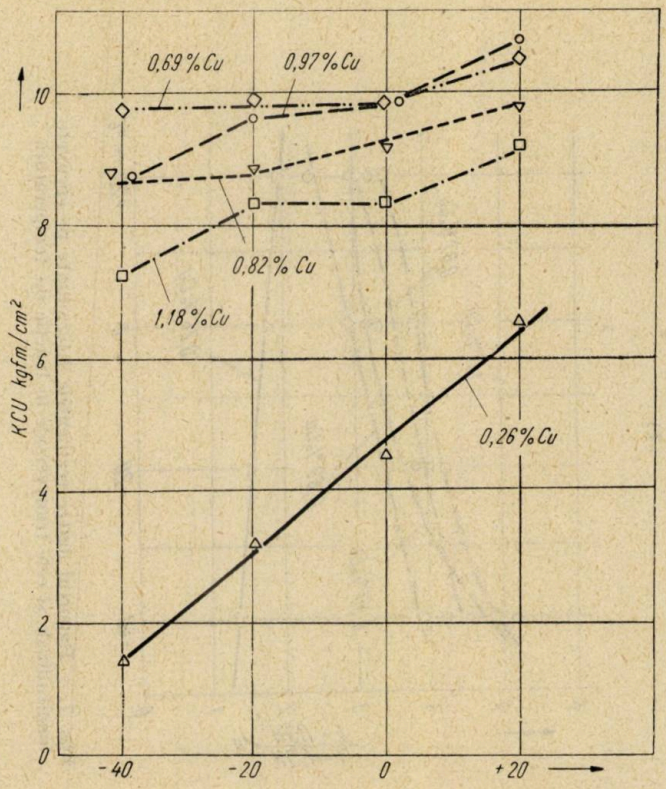


Fig. 5 *a*. — Rezilienţele obţinute pe epruvetele prelevate în direcţia laminării.

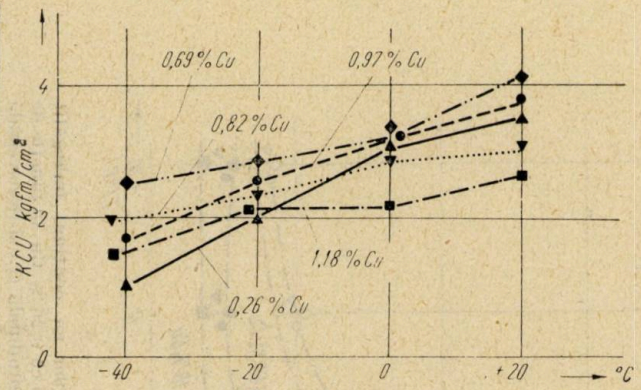


Fig. 5 *b* — Rezilienţele obţinute pe epruvetele prelevate în direcţie transversală.

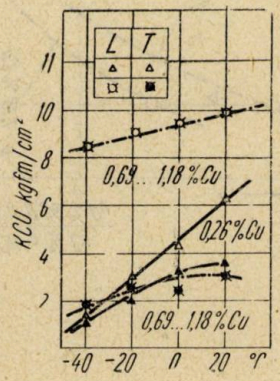


Fig. 5 *c*. — Valorile medii ale rezilienţelor oţelurilor din grupele *B* şi *C*; epruvete în direcţia longitudinală (*L*) şi transversală (*T*).

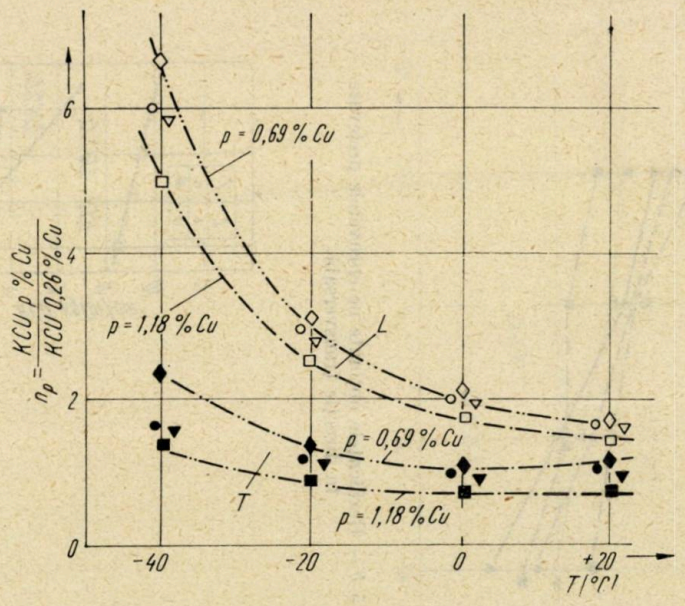


Fig. 6. — Valorile rezilienţelor oţelurilor cu conţinut îmbogăţit de cupru raportate la cele ale oţelului cu 0,26 % Cu în funcţie de temperatură ; epruvete în direcţia longitudinală (*L*) şi transversală (*T*).

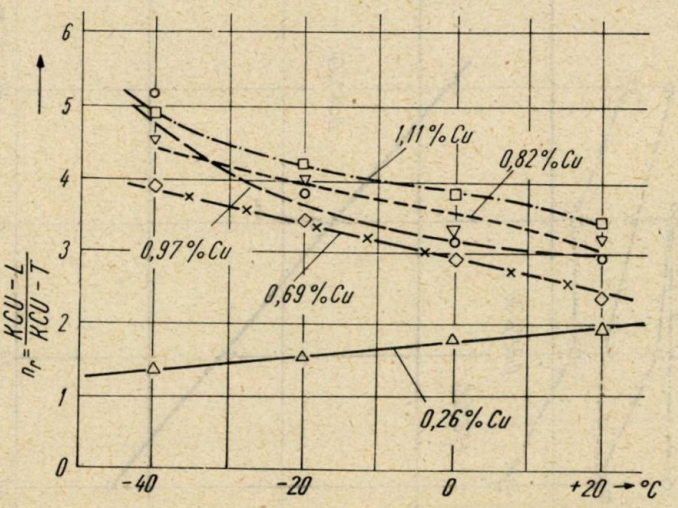


Fig. 7. — Raportul dintre rezilienţele determinate pe epruvete longitudinale şi cele transversale în funcţie de temperatură.

rezilienților în funcție de temperatură se poate vedea în figurile 5*a*, 5*b* și 5*c*.

În figura 5*a* s-a trecut variația rezilienței determinată pe epruvete prelevate *longitudinal*. Pentru grupa *B* de oțeluri, cu 0,26 % Cu, variația este liniară. Reziliența scade brusc cu descreșterea temperaturii.

La grupa *C*, cu 0,69 — 1,18 % Cu, s-au înregistrat la aceleași temperaturi rezilienție sensibil superioare, iar scăderea rezilienței la scăderea temperaturii este lentă, ceea ce dovedește influența favorabilă a conținutului crescînd de cupru asupra rezilienței în direcția longitudinală. Rezultatele înregistrate la șarjele individuale ale grupei *C* au arătat că reziliența scade treptat cu majorarea conținutului de cupru la peste 0,7 %. Aceste rezultate sînt în concordanță cu datele din literatură [5], [8].

Din figura 5*b* rezultă variația rezilienței determinată pe epruvete prelevate *transversal*. Față de curba valorilor medii pentru grupa *B*, curbele care reprezintă variația rezilienței șarjelor din grupa *C* se situează aproape simetric față de curba mediilor grupei *B*. Rezilienței în direcția transversală scad de asemenea pe măsură ce crește conținutul de cupru de la 0,69 la 1,18 %.

Pentru o mai ușoară urmărire a variației rezilienților în funcție de temperatură, în figura 5*c* s-au reprezentat *curbele medii* ale variației rezilienței în direcțiile longitudinală și transversală în funcție de temperatură. Alura curbelor arată că, la șarjele grupei *C* cu conținuturi ridicate de cupru, zona în care se produce trecerea de la ruperea tenace la cea fragilă se deplasează spre temperaturi mai coborîte.

Temperatura critică de trecere a rezilienței longitudinale pentru grupa *B* de oțeluri, alegînd drept criteriu pentru stabilirea acesteia valoarea de $KCU = 3{,}5$ kgf/cm^2, s-a găsit la circa −15°C. La grupa *C*, această temperatură se găsește cu mult sub −40°C, temperatura cea mai scăzută pînă la care s-au extins cercetările din cadrul acestui studiu.

Rezilienței transversale sînt de aceeași ordine de mărime la temperaturi scăzute pînă la −10°C, cele ale grupei *B* sînt superioare celor ale grupei *C*, iar în intervalul de temperatură de la −10 la −40°C rezilienței grupei *C* s-au găsit superioare celor din grupa *B*. Tendința de scădere a rezilienței o dată cu coborîrea temperaturii este și în acest caz mai pronunțată la șarjele grupei *B*, cu procente mai mici de cupru.

În figura 6 s-au reprezentat variația raportului $n_p = \frac{KCU\ p\ \%\ \text{Cu}}{KCU\ 0{,}26\ \%\ \text{Cu}} =$

$= \frac{\text{reziliența la un conținut de } p\ \%\ \text{cupru}}{\text{reziliența corespunzătoare grupei } B \text{ cu } 0{,}26\ \%\ \text{Cu}}$ în funcție de temperatură.

În direcția longitudinală, acest raport la 20°C este aproximativ doi și crește la șase la temperatura de −40°C, pe cînd la rezilienței în direcția transversală valoarea acestui raport variază numai de la unu la doi pentru aceeași variație de temperatură.

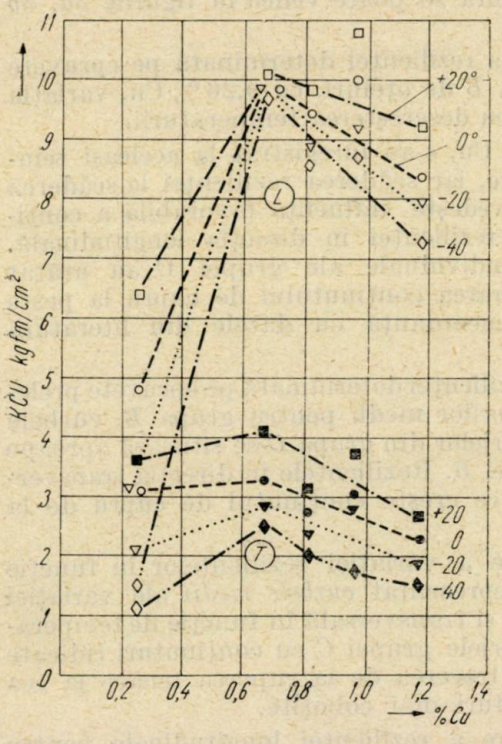


Fig. 8. — Variația rezilienței în funcție de conținutul de cupru și temperatură; epruvete în direcția longitudinală (*L*) și transversală (*T*).

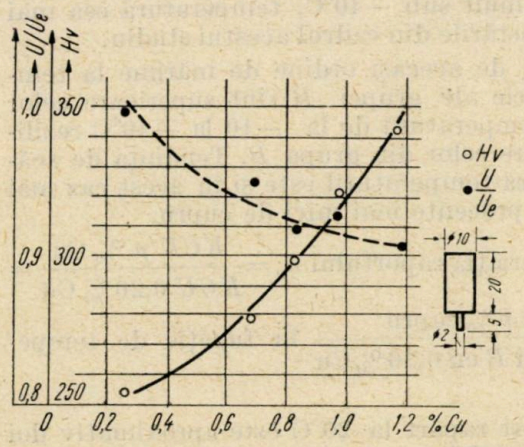


Fig. 9. — Uzura relativă și duritatea Vickers în funcție de conținutul de cupru.

În figura 7 se indică variația raportului $n_r = \frac{KCU \text{ longitudinal}}{KCU \text{ transversal}}$ dintre rezilițele longitudinale și transversale în funcție de temperatură.

La grupa *B* acest raport crește cu creșterea temperaturii, iar la grupa *C* această tendință este contrară. Raportul crește cu scăderea temperaturii la șarje bogate în cupru, grupa *C*. La grupa *B*, cu 0,26 % Cu, variația este inversă.

Pentru a putea aprecia procentul optim de conținut de cupru care corespunde tenacității maxime, în figura 8 s-a reprezentat variația rezilițelor în funcție de conținutul de cupru la diferite temperaturi. Rezilința maximă — atît longitudinală, cît și transversală — pentru intervalul de temperatură de la + 20 la −40°C corespunde la circa 0,7 % cupru.

8. Variația valorilor cifrelor de *uzură* și *duritate* în funcție de conținutul de cupru sînt redate în diagrama din figura 9.

Rezistența relativă la uzură abrazivă s-a examinat comparînd lungimile inițiale și după uzură pe hîrtie abrazivă *U* a epruvetelor cu o secțiune expusă uzurii de 3,14 mm², extrase din oțelurile cercetate, cu aceea a unei epruvete etalon U_e din oțel OLC 60 în stare normalizată. Încercările s-au efectuat pe o mașină de încercat la uzură tip MIU—1 [2]. Se observă că rezistența la uzură relativă scade de la 1,0 la 0,9, deci cu 10 % la creșterea conținutului de cupru de la 0,1 la 1,18 % Cu, ceea ce arată că prin creșterea conținutului de cupru se influențează puțin rezistența la uzură.

Duritatea Vickers crește de la 250 la 350 în aceleași limite de variație a conținutului de cupru.

9. Din examinarea caracteristicilor mecanice a 15 șarje de oțel marca OLC 35, dintre care 6 șarje cu un conținut mediu de 0,10 % cupru, 5 șarje cu un conținut mediu de 0,26 % cupru și 4 șarje cu conținuturi de cupru între 0,7 și 1,2 %, rezultă următoarele :

— Îmbogățirea oțelului în cupru influențează favorabil rezistența la curgere, la rupere și la oboseală. O majorare cu cîte 0,1 % cupru produce o creștere a rezistenței la curgere și rupere cu cîte 7, respectiv 5 % la variația conținutului de cupru de la 0,1 la 0,7 %. Această creștere se reduce la 4,5 respectiv 2,0 % în cazul creșterii conținutului de cupru de la 0,7 la 1,2 %.

Alungirea la rupere suferă o ușoară scădere în limitele arătate, de circa 0,2 % la o creștere a conținutului de cupru de cîte 0,1 %. Contracția transversală nu este practic influențată de conținutul de cupru în limitele menționate.

— Duritatea crește cu 40 % la creșterea conținutului de cupru de la 0,1 la 1,2 %.

Aceste rezultate confirmă datele menționate în literatură. Drept contribuție la cercetarea influenței cuprului asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor cu conținut mai ridicat de cupru, în cadrul acestei lucrări s-au putut stabili următoarele :

— Rezistența la oboseală la încovoiere rotativă crește liniar cu cîte 3 % pentru fiecare 0,1 % cupru.

— Rezilienţa este favorabil influenţată de conţinuturi crescînde de cupru. Creşterea rezilienţei la creşterea conţinutului de cupru de la 0,26 la 0,92 % este mai importantă în direcţie longitudinală ; la + 20°C rezilienţa se măreşte cu 50 %, iar la —40°C cu 450 %. În direcţie transversală, diferenţele sînt mai mici ; pentru aceleaşi temperaturi s-au găsit diferenţe de —15 şi +80 %. Rezilienţele şarjelor bogate în cupru scad mult mai încet o dată cu scăderea temperaturii decît la cele sărace în cupru.

— Uzura abrazivă relativă scade cu 10 % la majorarea conţinutului de cupru de la 0,1 la 1,2 %.

BIBLIOGRAFIE

1. Şt. Nădăşan, Al. Bernath, E. Ioviţiu, *Studiul comportării la oboseală a oţelurilor-carbon de calitate fabricate în R.P.R.* Ştiinţe tehnice, **7**, *1—2*, 7—26 (1960).
2. I. Michels, E. Ioviţiu, *Determinarea unei metode de laborator pentru încercarea la uzură a oţelurilor.* Acad. R.P.R. Studii şi cercetări ştiinţifice, III, 3—4, 87—106 (1956).
3. N. M. Hruşciov, N. A. Babicev, *Cercetarea uzurii metalelor*, Edit. Academiei de Ştiinţe U.R.S.S., Moscova, p. 237—242 (1960).
4. E. Houdremont, *Handbuch der Sonderstahlkunde.* Kupfer im Stahl, Springer-Verlag, Berlin, 1956.
5. A. Rose, A. Kirch, *Einfluss kleiner Kupfer- und Arsengehalte auf das Umwandlungs- und Festigkeitsverhalten eines Stahles mit rund 0,45 % C.* Stahl und Eisen, **80**, *15*, 1007—1017 (1960).
6. F. Gatto, *Sur les méthodes d'analyse des résultats des essais effectués sur les matériaux de l'aéronautique.* Métaux-corrosion-industries, **32**, *337*, 18—37 (1957).
7. Şt. Nădăşan, B. Horovitz, Al. Bernath, V. Safta, *Oboseala metalelor*, Edit. tehnică, Bucureşti, 1962, p. 194—198.
8. P. van Blyenberge, R. Coussement, *Contribuţii la îmbunătăţirea fontelor şi a oţelurilor prin adaos de Cu.* Culegere de lucrări prezentate la al 25-lea Congres internaţional de turnătorie, ţinut la Bruxelles, 1958, col. III, p. 108—124.

CERCETĂRI PRIVIND FRAGILITATEA DE FLUAJ A DOUĂ OȚELURI TERMOSTABILE ALIATE CU CROM [1])

DE

A. CONSTANTINESCU și N. LAȘCU-SIMION

1. INTRODUCERE

Fragilitatea de fluaj reprezintă unul din fenomenele însoțitoare ale fluajului care împiedică extinderea metodelor de încercare pe durate scurte ale căror rezultate să poată fi cu suficientă certitudine extrapolate pe intervale mari de timp.

Fenomenul se manifestă prin pierderea capacității de deformare a metalelor solicitate timp îndelungat la temperaturi ridicate. Datorită acestui fapt, crește sensibilitatea metalului respectiv față de efectul de încrestare. Fragilitatea de fluaj nu se manifestă la fel la toate oțelurile. Ea se resimte mai ales la oțelurile din grupa ferito-perlitică.

Tendința de a spori gradul de utilizare a oțelurilor impune necesitatea găsirii unor tratamente termice care să conducă la proprietăți de rezistență superioară.

În legătură cu aceasta, F. Wever, A. Krisch și H. J. Wiester [1] au arătat că oțelurile cu structuri instabile, provenite în urma unor reveniri la temperaturi relativ joase, prezintă proprietăți de rezistență la fluaj mult sporite în comparație cu rezistența aceloraşi oțeluri revenite la temperaturi suficient de ridicate. G. Krüger [2] consideră însă inoportun acest procedeu de sporire a rezistenței la fluaj, deoarece, spune el, fenomenele de fragilizare care pot apărea în acest caz în cursul procesului de fluaj pot avea urmări grave.

În cadrul lucrării de față se examinează efectul tratamentului de revenire joasă asupra fragilității de fluaj a două oțeluri termostabile aliate cu Cr : unul din clasa ferito-perlitică (oțelul OAT 2 cu 1 % Cr și 0,5 % Mo) și altul din clasa martensito-feritică (12 % Cr, 0,3 % Nb și 0,06 % N).

---

[1]) Lucrările experimentale au fost efectuate în laboratoarele Institutului de cercetări metalurgice, București ; la aceste lucrări au colaborat B. Rotenstein și H. Hubert.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 313—321, București, 1965.

2. OŢELUL FERITO-PERLITIC OAT 2

P. Bettzieche [3] a prezentat la Congresul internaţional din 1960 de la Düsseldorf o diagramă a variaţiei alungirilor de rupere obţinute în cadrul încercărilor de fluaj a oţelului cu 1% Cr şi 0,5% Mo, care atestă valori relativ reduse ale acestei caracteristici după un timp de încercare

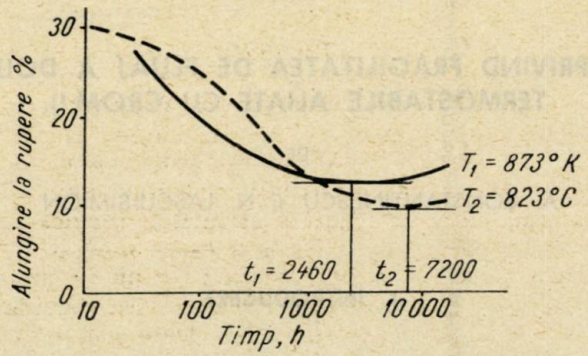


Fig. 1. — Variaţia alungirii de rupere la fluaj în cazul unui oţel Cr—Mo la două temperaturi de încercare (după Bettzieche).

mai îndelungat (fig. 1). El nu a precizat însă condiţiile în care s-au obţinut aceste valori.

Ceea ce este interesant însă în legătură cu diagrama din figura 1 este faptul că P. Bettzieche a întrevăzut posibilitatea de a determina, pe baza unor încercări de scurtă durată efectuate la temperaturi mai ridicate, intervalul de timp la care poate apărea fragilitatea de fluaj la o temperatură mai joasă. În acest scop P. Bettzieche propune următoarea formulă de extrapolare, bazată pe ideea constanţei energiei de activare:

$$Q = k \frac{\log t_1 - \log t_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \text{const.} \qquad (1)$$

unde

Q este energia de activare în cal/mol,

k — o constantă a cărei valoare propusă de Bettzieche pentru oţeluri este 4,6,

t_1, t_2 — duratele în ore corespunzătoare minimelor de pe curbele alungirilor la rupere în condiţii de fluaj, determinate la două temperaturi T_1, T_2 în °K, din care T_1 este temperatura mai ridicată.

Sînt de asemenea de semnalat cercetările efectuate de către L. M. T. Hopkin şi E. A. Jenkinson [4] în Marea Britanie şi de către E. Theis

[5] și K. Richard [6] în R.F. Germană referitoare la fluajul oțelului cu 1% Cr și 0,5% Mo, care evidențiază rezultate contraindicatorii în privința fragilității de fluaj a acestui oțel.

Referindu-se la fragilitatea de fluaj, Holdt [7] este de părere că fenomenul acesta depinde deodată de nivelul temperaturii și tensiunii de încercare sau serviciu. Un oțel care prezintă acest defect pentru o tensiune sau temperatură de încercare ridicată poate să nu prezinte în nici un fel acest defect pentru o tensiune sau temperatură mai joasă. Această opinie este susținută și de către Wever, Krisch și Wiester, care încearcă să dea și o explicație a fenomenului observat : în cazul tensiunii joase, după acești autori, energia cauzată de deformare nu ajunge pentru accelerarea difuziunii elementelor care precipită în apropierea rosturilor, deformarea mică nu duce încă la fisurări, iar difuziunea finală din interiorul grăunților are timp să egaleze sărăcirea din zona rosturilor.

Această opinie ne-a sugerat posibilitatea unei mai raționale utilizări a capacității de rezistență la fluaj a oțelurilor termostabile în general și a celor Cr-Mo în special. Plecînd de la această idee și constatînd rezultatele contradictorii ale cercetărilor efectuate pînă în prezent cu privire la fragilitatea de fluaj, precum și faptul că nu s-au efectuat decît puține cercetări referitoare la influența structurii inițiale și a modificărilor structurale ulterioare (tratamentul termic) asupra acestui fenomen, ne-am propus a efectua unele cercetări experimentale în acest domeniu. În acest scop am efectuat încercări de fluaj de lungă durată comparativ pe epruvete netede și crestate prelevate din oțel OAT 2, STAS 2881–61, avînd următoarea compoziție chimică : 0,15% C, 0,61% Mn, 0,51% Si, 1,32% Cr, 0,45% Mo, 0,042% P și 0,038% S.

Tratamentul termic aplicat pieselor a fost : austenitizare timp de 2 h la 975°C, urmată de răcire în aer, și o revenire timp de 3 h la 650°C, cu răcire în aer (revenirea a fost efectuată la o temperatură relativ joasă). Structura obținută (fig. 2) este formată din ferită, bainită superioară și carburi. Analiza la microscopul optic cu o mărire mai mare (fig. 3) evidențiază prezența carburilor pe rosturile grăunților de ferită. La microscopul electronic s-a constatat că bainita este mai ales globulară și parțial ușor lamelară, avînd particulele în mare măsură orientate într-o singură direcție (fig. 4). În figura 5, care reproduce aspectul unor rosturi ce pleacă dintr-un grăunte de bainită, se constată prezența unor carburi, unele alungite, altele globulizate.

În figura 6 este reprodusă, în coordonate dublu-logaritmice, variația în funcție de timp a tensiunilor de rupere, obținute atît pe epruvete netede, cît și crestate, în cadrul unor încercări de fluaj efectuate la temperaturile de 500 și 550°C. Analizînd rezultatele obținute, se constată că la ambele temperaturi de încercare valorile obținute pe epruvete crestate sînt superioare celor obținute pe epruvete netede, ceea ce demonstrează că oțelul cercetat (în starea de tratament termic amintită) nu este sensibil la efectul de încrestare pînă la durate care depășesc intervalul de 10 000 h. Se mai constată că dreptele corespunzătoare rezultatelor obținute pe epruvetele crestate au tendința de a întretăia dreptele care unesc rezultatele obținute pe epruvete netede în zona intervalului de timp de 100 000 h.

Acest fapt arată că oţelul cercetat tinde să-şi piardă capacitatea de deformare, dar după durate foarte lungi de încercare, lucru pe care-l scoate în evidenţă şi modul de variaţie al caracteristicilor statice de plasticitate δ şi ψ (vezi tabela 1).

Tabela 1

I. Epruvete netede

A. Temperatura de încercare : 500°C

Nr. crt.	Tensiunea medie de încercare „σ" (kgf/mm²)	Durata de rupere (ore)	δ_5 %	ψ %
1	35	130	19	69
2	30	700	22	71
3	28	2 500	20	68
4	27	5 300	19	66
5	24	9 590	18	65
	B. Temperatura de încercare : 550°C			
1	26,5	130	24	72
2	24,0	400	26	73
3	22,0	1 100	25	72
4	19,5	3 600	23	71
5	18,5	6 000	23	72
6	17,5	9 700	22	70

II. Epruvete crestate

($\alpha = 60°$; $\frac{A_c}{A_0} = 2$; $r = 0{,}25$ mm)

A. Temperatura de încercare: 500°C

1	35,0	490	—	—
2	34,0	1 000	—	—
3	29,0	4 000	—	—
4	27,0	5 000	—	—
5	25,5	9 000	—	—
	B. Temperatura de încercare : 550°C			
1	28	300	—	—
2	25	1 000	—	—
3	21	3 000	—	—
4	20	7 000	—	—
5	19	9 500	—	—

3. OŢELUL MARTENSITO-FERITIC CU 12% Cr

Oţelul cercetat a avut următoarea compoziţie chimică : 0,19 %C, 0,58 % Mn, 0,64 % Si, 12,20 % Cr, 0,75 % Mo, 0,32 % Nb, 0,38 % V, 1,20 % Ni şi 0,04 % N.

Tratamentul termic aplicat oţelului a fost : călire prin încălzire la 1150°C timp de 2 h şi răcire în aer, urmată de o revenire timp de

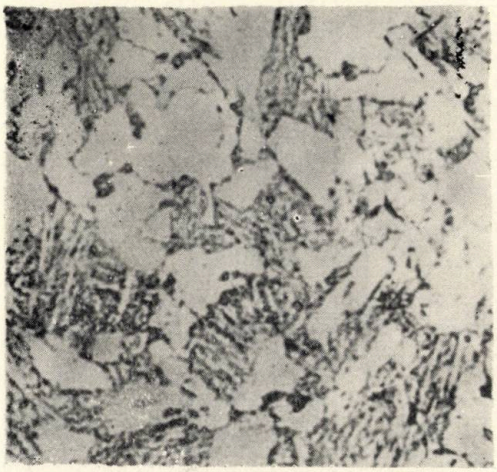


Fig. 2. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 în starea inițială. Ferită, bainită superioară și carburi. 290 : 1.

Fig. 3. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 în starea inițială. Ferită, bainită superioară și carburi. 600 : 1.

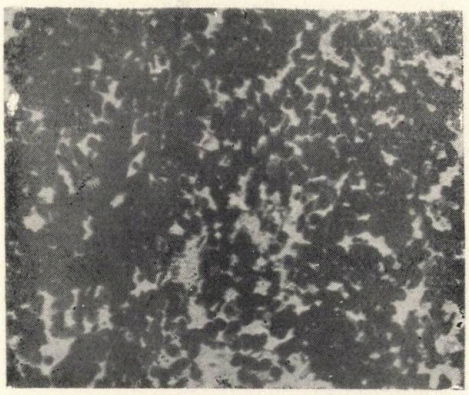


Fig. 4. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 în starea inițială Bainită. 10 000 : 1.

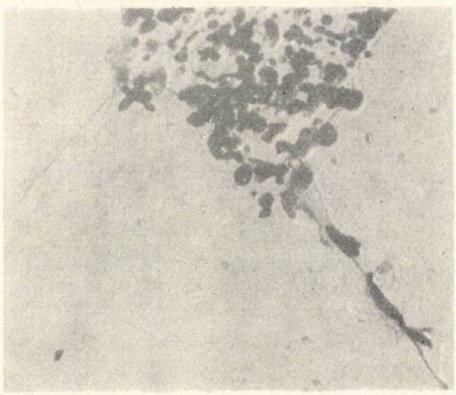


Fig. 5. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 în starea inițială. Ferită, bainită, carburi pe rosturi. 10 000 : 1

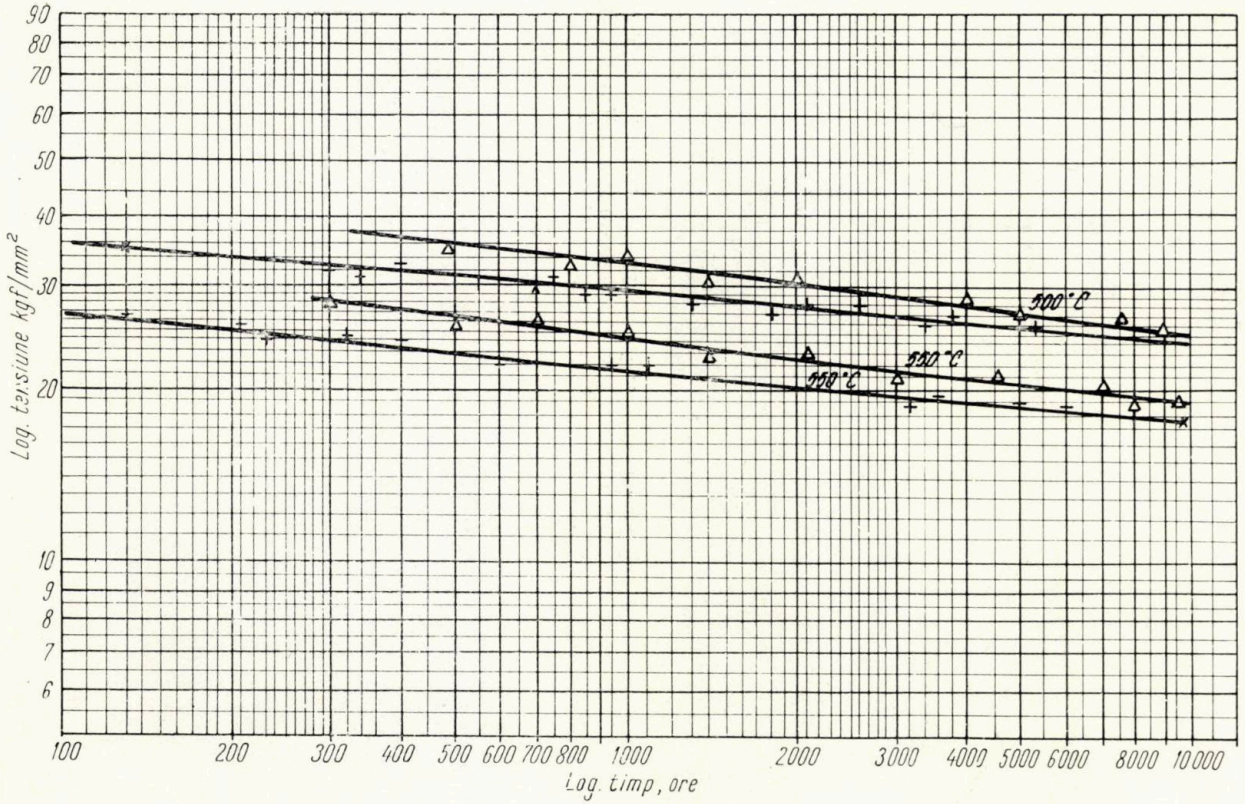


Fig. 6. — Reprezentarea dublu-logaritmică a variației rezistenței de rupere la fluaj în cazul oțelului OAT 2 la două temperaturi de încercare :

+ epruvete netede,

Δ epruvete crestate.

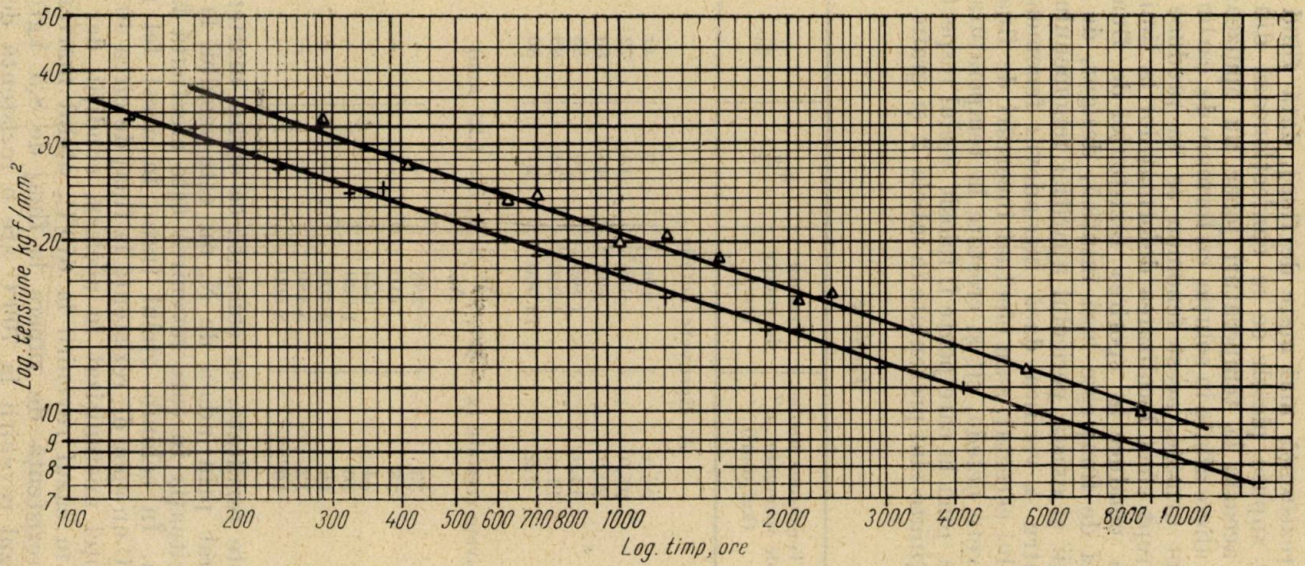


Fig. 7 — Reprezentarea dublu-logaritmică a variației rezistenței de rupere la fluaj la 600°C în cazul oțelului cu 12% Cr :

\+ epruvete netede,

Δ epruvete crestate.

5 h la 670 în loc de 700°C. Acest tratament termic a fost adoptat pentru a obţine o rezistenţă mai mare de fluaj, dată fiind solicitarea intensă la care sînt supuse piesele ce se confecţionează din acest oţel [8], [9]. Revenirea aceasta la temperaturi joase nu epuizează precipitarea elementelor de aliere aflate în soluţie cu formare de carburi la rosturile grăunţilor. Drept urmare, acest fenomen se va produce în timpul exploatării, avînd drept efect localizarea deformaţiilor la limita vechilor grăunţi, ceea ce va conduce la sporirea rezistenţei de fluaj. Această creştere a rezistenţei de fluaj este însă însoţită, desigur, de o oarecare pierdere a tenacităţii şi există pericolul apariţiei fenomenului de fragilizare la fluaj. Pentru a verifica dacă într-adevăr fenomenul este de temut în cazul oţelului cercetat, s-au efectuat încercări de fluaj de lungă durată atît pe epruvete netede, cît şi crestate la temperatura de 600°C, temperatura maximă pînă la care poate fi folosit oţelul respectiv.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2 şi grafic în figura 7.

Tabela 2

Nr. crt.	Tensiunea medie de încercare „σ" (kgf/mm²)	Durata de rupere (ore)	δ_{10} %	ψ %
	A. Epruvete netede			
1	33,0	130	7	44
2	25,0	370	14	72
3	20,0	600	17	80
4	14,0	1 800	30	88
5	11,0	4 010	24	88
6	7,5	14 000	21	86
	B. Epruvete crestate ($\alpha = 60°$; $\frac{A_c}{A_0} = 2$; $r = 0{,}25$ mm)			
1	33	288	—	—
2	28	410	—	—
3	24	625	—	—
4	20	1 000	—	—
5	16	2 400	—	—
6	12	5 450	—	—
7	10	8 500	—	—

Analizînd aceste rezultate, se constată că oţelul martensito-feritic cu 12% Cr, ameliorat prin adaos de N, nu este sensibil la efectul de încrestare chiar în situaţia în care revenirea este efectuată la o temperatură relativ joasă. În schimb, oţelul tratat în acest fel prezintă la temperatura de 600°C un spor de rezistenţă la fluaj de circa 40% în comparaţie cu acelaşi oţel austenitizat în aceleaşi condiţii, dar revenit la 700°C. Într-adevăr, în cazul revenirii la 670°C, oţelul martensito-feritic cu 12% Cr are o rezistenţă de rupere la fluaj de 8,5 kgf/mm² (vezi tabela 2), iar în cazul revenirii la 700°C are o rezistenţă de rupere la fluaj de numai 6 kgf/mm² [8], [9].

Putem conchide deci că oțelul cercetat nu este susceptibil de fragilizare la fluaj, cu atît mai mult cu cît, după cum se vede din figura 7, cele două drepte nu au tendință de întretăiere, iar valorile alungirilor și gîtuirilor la rupere sînt foarte mari chiar și după timpi lungi de încercare. El permite deci reveniri la temperaturi relativ joase și durate relativ mici, în scopul sporirii rezistenței sale la fluaj.

4. MODIFICĂRILE STRUCTURALE PRODUSE ÎN OȚELUL CU 1% Cr ȘI 0,5% Mo ÎN CURSUL ÎNCERCĂRILOR DE FLUAJ

Dacă privim fragilitatea de fluaj ca un fenomen datorat atît structurii inițiale, cît și modificărilor structurale care se produc în oțel în timpul fluajului, trebuie ținut seama de faptul că alungirile de rupere la fluaj sînt corelate cu ruperile intercristaline. Acestea se datoresc, după A. Thum și K. Richard [10], capacității de deformare mai mici a zonelor apropiate de rosturile grăunților în comparație cu grăunții propriu-ziși. Pe de altă parte, W. Koch, A. Krisch și A. Schräder [11] au observat, în cazul ruperilor intercristaline, o aglomerare accentuată de carburi la rosturile grăunților. Capacitatea mică de deformare a zonelor apropiate de rosturile grăunților care conduce la apariția ruperilor fragile se poate explica printr-o sărăcire a acestora în elemente de aliere și precipitare de carburi. Această sărăcire se datorește faptului că elementele de aliere difuzează și precipită carburi complexe [12]—[16].

Modificările structurale descrise succesiv, nu se produc în cazul în care prin tratamentul termic aplicat se obțin structuri de echilibru, deci cînd revenirea se face la temperaturi relativ înalte și prin răcire lentă. În acest caz însă, rezistența de fluaj a oțelurilor astfel tratate este relativ redusă. Într-adevăr, carburile care se formează în urma unui astfel de tratament sînt de la început complexe : $(Fe, Cr)_3C$, VC, mai tîrziu Cr_7C_3, M_2C etc. Aceste carburi sînt atît de stabile, încît nu cedează carbonul în favoarea dislocațiilor care se formează în timpul solicitării.

În figurile 8—15 sînt reproduse micrografii optice și electronice ale oțelului cercetat după diferite perioade de încercare și sub diferite tensiuni la temperatura de 500°C. Astfel, în figura 8 este reprodusă microstructura oțelului OAT 2 văzută la microscopul optic, după o menținere de 1 000 h la 500°C, fără sarcină. Analiza acestei structuri în comparație cu a oțelului inițial (fig. 3, 4 și 5) nu scoate în evidență modificări structurale sesizabile. La microscopul electronic se observă însă că particulele de carburi din bainită par a fi mai globulizate și mai fine, deși ele mai păstrează în oarecare măsură caracterul lor orientat (fig. 9). Analiza rosturilor arată intensificarea precipitării unor particule fine și existența unor rosturi mai îngroșate. Figura 10 scoate în evidență poziția particulelor precipitate pe rosturi și în zona vecină lor.

După circa 3 300 de ore de încercare la 500°C sub o tensiune de 8 kgf/mm², de asemenea nu se remarcă optic schimbări sensibile în microstructură (fig. 11). Electronic se remarcă tendința continuă de globulizare

şi împrăştiere a carburilor din bainită, precum şi prezenţa unor particule pe rosturile grăunţilor de ferită (fig. 12). Ele nu ocupă continuu aceste rosturi.

În figurile 12—15 se arată microstructura oţelului menţinut 3 300 h la 500°C sub o tensiune de 15 kgf/mm². La microscopul optic apar formaţii mari de bainită şi grăunţi mici de acelaşi constituent, uneori alungiţi pe unele rosturi dintre grăunţii de ferită, precum şi carburi precipitate discontinuu pe aceste rosturi (fig. 15). Caracterul globular al carburilor din bainită se distinge în figura 14, iar aspectul rosturilor dintre grăunţii de ferită în figura 15. În general, rosturile par mai slab încărcate cu particule de carburi precipitate.

Din cercetările microstructurale ale oţelului OAT 2 rezultă că structura acestui oţel este destul de stabilă, ceea ce explică rezultatele obţinute de noi la încercările de fluaj comparative pe epruvete netede şi crestate (vezi tabela 1).

CONCLUZII

Fluajul oţelurilor este deseori însoţit de un fenomen de fragilizare care apare după o durată relativ mare de încercare sau serviciu, ca urmare a modificărilor structurale ce se produc în cursul dezvoltării fluajului.

Această fragilitate de fluaj depinde în mare măsură de structura iniţială a oţelului, de tratamentul termic ce i-a fost aplicat. S-a putut preciza din acest punct de vedere că austenitizarea trebuie făcută la o temperatură care să asigure punerea în soluţie a tuturor constituenţilor. În caz contrar, carburile preexistente nefiind puse total în soluţie, tratamentul ulterior de revenire provoacă precipitări în jurul acestora, ceea ce va conduce la aglomerări de carburi cu efectele cunoscute. Temperatura de austenitizare nu trebuie să fie însă nici prea ridicată, în orice caz să nu depăşească 1 150°C, pentru a nu apărea în structura finală austenită reziduală, care are efect dăunător.

În ceea ce priveşte temperatura şi durata de revenire, se constată două tendinţe contrare. Pe de o parte, necesitatea de a utiliza integral capacitatea de rezistenţă la fluaj a oţelului respectiv impune o durată şi o temperatură de revenire cît se poate de joasă, iar pe de altă parte teama de a nu apărea ulterior fragilitatea de fluaj impune, din contra, durate şi temperaturi de revenire cît mai mari.

Avînd în vedere rezultatele cercetărilor efectuate de noi şi prezentate în acest articol, considerăm că adoptarea mecanică a unei reveniri la temperaturi şi cu durate relativ ridicate din dorinţa de a evita un fenomen periculos, fragilitatea de fluaj — a cărei apariţie nu este însă obligatorie, — constituie o precauţie exagerată care împiedică punerea în valoare a întregii capacităţi de rezistenţă la fluaj a unui oţel.

Pentru a evita însă urmările neplăcute, trebuie bine studiate modificările izo- şi anizoterme ale austenitei cu determinarea curbelor respective, pentru a putea stabili temperatura şi durata minimă de revenire la care pericolul fragilizării de fluaj nu este de temut. În acelaşi timp vor trebui

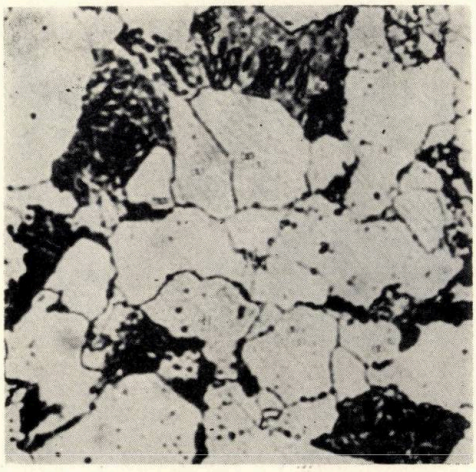
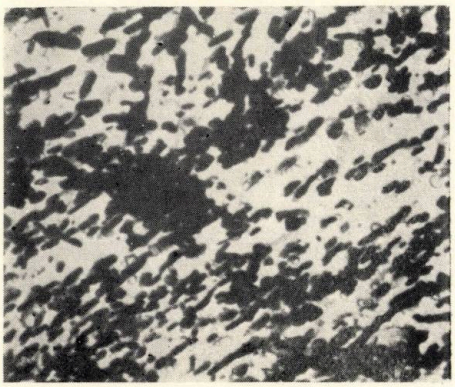


Fig. 8. — Micrografia unei probe de oţel OAT 2 menţinut 1 000 h la 500°C. Ferită, bainită şi carburi. 600 : 1.

Fig. 9. — Micrografia unei probe de oţel OAT 2 menţinut 1 000 h la 500°C. Bainită. 10 000 : 1.



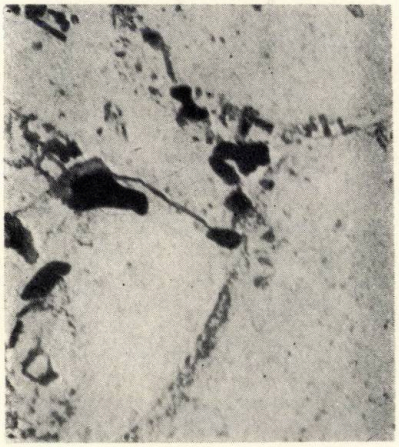


Fig. 10. — Micrografia unei probe de oţel OAT 2 menţinut 1 000 h la 500°C. Rosturile feritei cu carburi precipitate. 10 000 : 1.

Fig. 11. — Micrografia unei probe de oţel OAT 2 menţinut circa 3 300 h la 500°C sub o tensiune de 8 kgf/mm². Ferită, bainită şi carburi. 600 : 1.

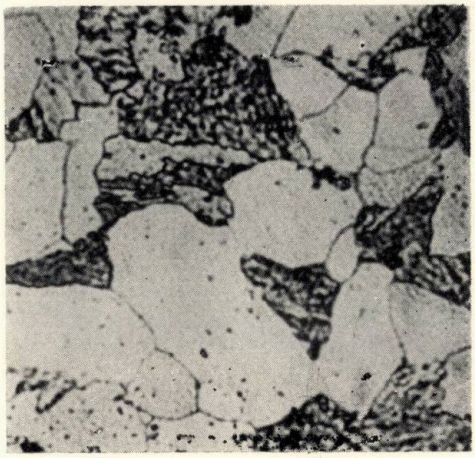
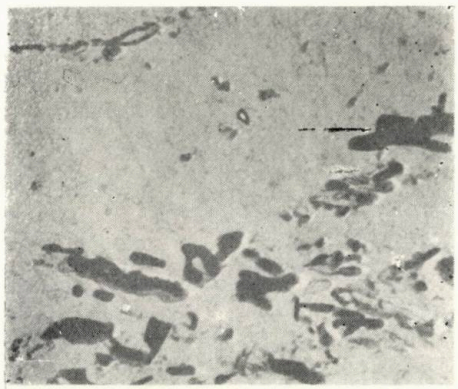


Fig. 12. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 menținut circa 3 300 h la 500°C sub o tensiune de 8 kgf/mm². Ferită, bainită și carburi pe rosturile grăunților de ferită. 10 000 : 1.



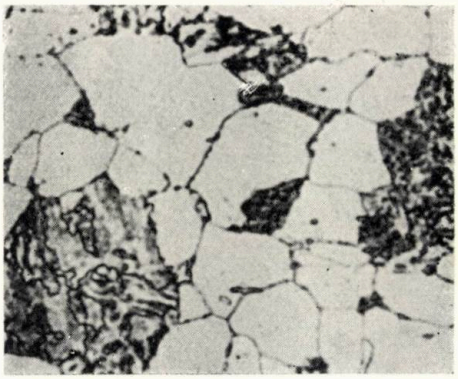


Fig. 13. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 menținut circa 3 300 h la 500°C sub o tensiune de 15 kgf/mm². Ferită, bainită și carburi. 600 : 1.

Fig. 14. — Micrografia unei probe de oțel OAT 2 menținut circa 3 300 h la 500°C sub o tensiune de 15 kgf/mm². Bainită și ferită. 10 000 : 1.

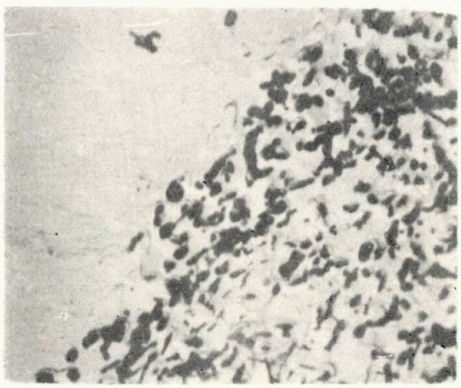


Fig. 15. — Micrografia unei probe de oțel menținut circa 3 300 h la 500°C sub o tensiune de 15 kgf/mm². Ferită și carburi în apropierea rosturilor. 10 000 : 1.

efectuate verificări de durate relativ lungi în condiții de fluaj atît pe epruvete netede cît și crestate, pentru a vedea dacă există totuși pericolul fragilizării. În acest domeniu, un ajutor prețios îl dă formula (1), propusă de Bettzieche, cu ajutorul căreia se poate determina durata după care ar putea apărea fragilitatea de fluaj, prin încercări de durate relativ scurte.

Admițînd durata de viață a oțelurilor în condiții de fluaj de 100 000 h, se poate adopta, pentru siguranță, un tratament termic care să nu conducă la apariția fragilității decît după o durată de min. 150 000 h (stabilită prin formula lui Bettzieche). Ulterior această caracteristică va trebui, bineînțeles, verificată, prin încercări de lungă durată efectuate atît pe epruvete netede, cît și crestate.

Se subliniază că parcurgerea tuturor etapelor pe care le-am descris este inevitabilă ori de cîte ori se pune la punct un nou oțel refractar, ca și în cazurile în care printr-un tratament termic îmbunătățit se urmărește a se spori capacitatea de rezistență la fluaj a unui oțel cunoscut și utilizat pe scară largă în condiții de temperaturi ridicate.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Wever, A. Krisch, J. H. Wiester, *Veränderungen im Gefügebau von Cr-Ni-Mo Stählen bei langzeitiger Beanspruchung im Zeitstandversuch bei 500°C*. Arch. Eisenhüttenwesen, 637—654 (1955).
2. G. Krüger, *Zur Langzeitversprödung warmfester ferritisch-perlitischer Stähle*, vorgetragen auf dem 1. Kolloquium „Untersuchung warmfester metallischer Werkstoffe" am 8. Dezember 1961 in Freital bei Dresden.
3. P. Bettzieche, *Zur Frage der praktischen Verwendung von Langzeitwerten*. Referat auf der Internationalen Aussprache über das Langzeitverhalten warmfester Stähle am 24 und 25 Juni 1960, in Düsseldorf, unveröffentlicht.
4. L. M. T. Hopkin și E. A. Jenkinson, *Creep-rupture ductility of a 1% Cr — 1/2% Mo steel steampipe*. JISI, 929—933 (1964).
5. E. Theis, *Dauerstandversuche mit Mo, Cr-Mo und Cr-Mo-V Stählen*. Stahl u. Eisen, 619—624 (1951).
6. K. Richardt, *IV-e Congrès International des Fabrications Mécaniques*. Stockholm, 1952.
7. E. Holdt, *IV-e Congrès International des Fabrications Mécaniques*. Stockholm, 1952.
8. A. Constantinescu, D. Cosma, *Asupra caracteristicilor mecanice ale oțelurilor refractare utilizate la temperaturi în jur de 600°C, cu exemplificare pe un oțel martensitoferitic cu 12% Cr*. A V-a sesiune științifică ICEM, ianuarie, 1964, București.
9. D. Cosma, A. Constantinescu, *Studiul influenței Ni, N, Mo, Nb, V și W asupra comportării la solicitări în regim de temperaturi ridicate a oțelurilor refractare cu 12% Cr*. Simpozionul „Încercarea metalelor", ianuarie 1964, Leipzig (R. D. Germană).
10. A. Thum, K. Richard, *Die Schadenslinie bei Dauerstandbeanspruchung*. Arch. Eisenhüttenwesen, 229—242 (1949).
11. W. Koch, A. Krisch, A. Schräder, *Die Karbide und das Zeitstandverhalten von Cr-Mo-V Stählen*. Arch. Eisenhüttenwesen, 445—459 (1957).
12. J. Fast, *Erzeugung von reinem und absichtlich verunreinigtem Eisen und Untersuchungen an diesen Metallen*. Stahl. u. Eisen, 1484—1495 (1953).
13. F. Erdmann-Jesnitzer, *Untersuchungen zu kaltverfertigten, niedriggekohlten manganhaltigen Baustählen nach Anlassglühungen*. Neue Hütte, 477—486 (1956).
14. E. Greulich, *Über den Einfluss von Mangan und Nickel auf die Perlitbildung bei Unterkühlung des Austenits*. Arch. Eisenhüttenwesen, 709—717 (1961).
15. W. Koch, J. H. Wiester, *Untersuchungen über die Ursache der Anlassbeständigkeit sonderkarbidhaltiger Stähle*. Stahl u. Eisen, 80—86 (1949).
16. K. J. Irvine and al., *On Structural Processes in Creep*. ISI Spec., Rep. *70*, 1961, 246—275.

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA CAUZELOR FISURĂRII ÎNCETINITE ÎN ZONA DE TRANSFORMARE A ÎMBINĂRILOR SUDATE ALE OȚELURILOR DE ÎNALTĂ REZISTENȚĂ

DE

Acad. I. ČABELKA și C. MILLION

Institutul de sudură (VUS), Bratislava, R. S. C.

Unul dintre factorii cei mai de seamă care limitează sudabilitatea oțelurilor de înaltă rezistență este tendința lor spre formarea în timp a unor fisuri, fenomen cunoscut sub denumirea de „fisurare încetinită" (*delayed cracking*) în zona de transformare a îmbinărilor sudate [1]. Caracteristica acestor fisuri este formarea lor nu imediat după sudare, ci încetinită, în timp, sub acțiunea unor tensiuni mult mai scăzute decît limita de rupere a materialului. Propagarea acestor fisuri duce cu timpul (după cîteva ore, zile sau chiar luni) la ruperea pieselor sudate.

Cel mai pronunțat se manifestă acest fenomen la oțeluri călibile la aer, de rezistență foarte ridicată, dar apare curent și la sudarea oțelurilor slab, mediu sau înalt aliate, necălibile la aer. Întrucît astfel de oțeluri se folosesc azi în proporții din ce în ce mai mari pentru instalații chimice, energetice și utilaje pentru industria alimentară, există străduința internațională în cercetare de a rezolva sudabilitatea sigură a acestor oțeluri.

Stadiul actual al problemei din punct de vedere teoretic este avansat și se poate afirma că esența internă a procesului de rupere încetinită în martensita oțelului de înaltă rezistență este destul de bine cunoscut. Teoria cea mai verosimilă a acestui proces a fost elaborată cu patru ani în urmă de K. Mazanec [2], după care în decursul transformării de fază austenită-martensită au loc schimbări interne care, sub acțiunea unor tensiuni externe foarte reduse, conduc, după anumite intervale de timp, la apariția ruperilor încetinite. Particularitatea dependenței tensiune-durata de rupere este exprimată prin alura curbei din figura 1, caracterizată prin panta curbei ($\Delta\sigma/\Delta t$) și prin limita inferioară a tensiunii (σ_{∞}), sub care ruperea încetinită nu se mai poate produce. Cu ajutorul acestor

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 323—331, București, 1965.

doi parametri se poate caracteriza măsura tendinţei spre ruperea încetinită a unui material călit oarecare.

Această curbă a lui K. Mazanec diferă substanţial de curba stabilită de A. R. Troiano şi colaboratori [3], [4] (fig. 2), care au încercat să

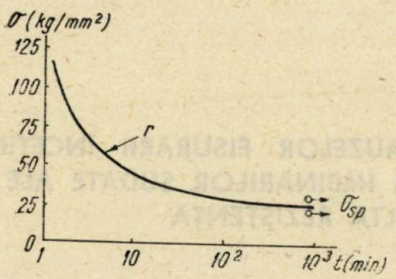


Fig. 1. — Caracteristica de rupere încetinită, după K. Mazanec [2] (*r* — rupere).

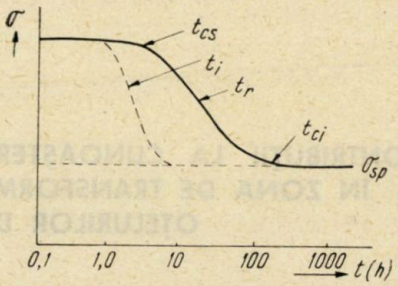


Fig. 2. — Caracteristica de rupere încetinită, după A.R. Troiano [4]: t_{cs} — tensiune critică superioară; t_{ci} — tensiune critică inferioară; t_i — timp de incubare; t_r — timp de rupere.

explice geneza fisurilor încetinite prin difuziunea eterogenă a hidrogenului sub influenţa tensiunilor şi localizarea sa în regiunile cu tensiuni triaxiale de întindere, respectiv datorită acţiunii hidrogenului asupra proprietăţilor de bază ale materialului. K. Mazanec consideră această teorie ca nefundamentată, întrucît în decursul încercărilor sale a constatat că caracterul ruperii încetinite nu se schimbă, în esenţă, în prezenţa hidrogenului şi nu este condiţionată nici de existenţa unor tensiuni triaxiale de întindere. Ipoteza lui K. Mazanec asupra mecanismului formării ruperii încetinite este, în esenţă, următoarea :

În decursul reacţiei martensitice se produc noi dislocaţii, care sînt foarte mobile şi care se comportă ca dislocaţii individuale neblocate (energia de activare a mişcării lor e aproximativ de 4 100 cal/mol). Reducerea capacităţii formării ruperii încetinite la temperaturi joase este dată de dependenţa dintre lăţimea dislocaţiei şi temperatură, după relaţia $W = W_0 (1 + \alpha T)$. Sub acţiunea unor tensiuni externe relativ reduse are loc micşorarea acestor dislocaţii şi îngrămădirea lor la obstacole (cum sînt în primul rînd graniţele granulelor) şi astfel în aceste locuri se creează stări de tensiuni ridicate. În urma interacţiunii reciproce a acestora cu microfisurile produse în cursul transformării de fază austenită-martensită (despre care dau mărturie valorile reduse ale rezistenţei coezive mai ales la temperaturi joase), se promovează propagarea acestor microfisuri pînă la formarea ruperilor încetinite. Îmbătrînirea la temperaturi normale sau uşor ridicate provoacă reducerea apreciabilă a mobilităţii noilor dislocaţii, născute în martensita proaspăt călită datorită blocării lor parţiale de către elemente interstiţiale, ceea ce duce la scurtarea lungimii lor.

După cum se vede, K. Mazanec a reuşit să distingă în procesul complex al formării ruperilor încetinite esenţa mecanismului genezei lor

în baza proprietăţilor interne ale transformării de fază austenită-martensită. Acestui mecanism de bază i se pot suprapune foarte probabil un întreg şir de fenomene adiţionale, care influenţează asupra intensităţii şi vitezei cu care se desfăşoară, după cum a fost dovedit, de exemplu, în cazul acţiunii oxigenului. Mecanismul acţiunii hidrogenului nu a fost analizat în detaliu, dar s-a dovedit că hidrogenul introdus ulterior prin încărcarea catodică a martensitei joacă de asemenea numai un rol secundar, putînd să reducă perioada de „incubare" pînă la rupere.

Observaţii acumulate în experienţa practică de sudare a unor oţeluri călibile de grosimi mai mari ne-au confirmat această teorie. De exemplu, în cazul sudării unor piese groase din oţel cu 13% Cr, care trebuiau să fie sudate la rece, fisurile încetinite au apărut şi la utilizarea de electrozi cu hidrogen redus, ca şi la utilizarea de electrozi austenitici, adică la concentraţii foarte reduse de hidrogen în zona călită a materialului de bază. Durata pînă la fisurare a fost diferită, dar a fost mai lungă în cazul unor tensiuni de contracţie mai mici şi mai scurtă în cazul unor tensiuni de contracţie mai mari.

În figurile 3, 4 şi 5 sînt date trei exemple ale unor astfel de fisuri.

În baza acestor observaţii s-a început efectuarea unei cercetări statistice amănunţite asupra formării fisurilor încetinite în cusături sudate pe oţel-carbon cu 0,45% C (CSN—12 050). Acest oţel nealiat a fost ales din considerente de simplificare, pentru a putea exclude eventuala influenţă a elementelor de aliere asupra schimbărilor interne ce se petrec în cursul transformării martensitice.

Rezultatele acestei cercetări ne-au permis să facem următoarele observaţii şi aprecieri :

a. Fisurile încetinite în zona călită a îmbinării sudate sînt în mod vădit de mai multe feluri şi se disting între ele după poziţie şi orientare. Principalele tipuri ale acestora sînt :

1) fisuri de racordare (fig. 6);
2) fisuri transversale prin zona de transformare (fig. 7);
3) fisuri imediat deasupra liniei de fuziune (fig. 8);
4) fisuri imediat sub linia de fuziune (fig. 9).

b. Fiecare tip al acestor fisuri încetinite tinde să-şi păstreze strict şi în mod sistematic caracterul ei specific; două fisuri de diferite feluri, situate aproape una de alta, se unesc rar între ele, şi anume numai în cazul cînd defecte locale (pori sau incluziuni) o favorizează. În caz contrar, fiecare tip are tendinţa de a-şi păstra poziţia proprie preferată şi orientarea sa specifică.

Astfel, de exemplu, în figura 6 se vede că fisura de racordare (de tipul 1) nu s-a unit cu fisura de sub linia de fuziune (tipul 4), deşi după poziţie şi orientare unirea lor ar fi fost posibil. În figura 10 avem exemplul unei fisuri de tipul 4, care trece transversal prin zona călită pînă în cordonul de sudură în apropierea unui defect.

c. După păstrarea strictă şi sistematică a caracterului specific de către diferitele tipuri de fisuri, trebuie să presupunem că fiecare tip de

fisură încetinită are la bază o altă variantă a mecanismului de formare, deci se supune unui alt proces cauzal.

Din acest motiv, fiecare tip de fisură are şi o altă perioadă de incubare, după complexitatea mecanismului de formare şi după mărimea tensiunilor ce acţionează în zona fisurării.

Aceste trei observaţii statistice, rezultate din încercări practice, ne-au determinat să analizăm mai îndeaproape proprietăţile fiecărui fel de fisură încetinită, pe baza trăsăturilor specifice ale reacţiei martensitice în zona călită a îmbinărilor sudate.

În primul rînd este necesar să se ia în considerare că această reacţie este eterogenă ; în direcţia adîncimii zonei călite, ea provine din domenii de austenitizare de temperaturi din ce în ce mai scăzute şi are loc la iuţeli de răcire diferite.

În al doilea rînd este important că reacţia martensitică se petrece sub acţiunea unor tensiuni de contracţie deja existente, nu sub acţiunea unor solicitări ulterioare ; iar în al treilea rînd că eventualii factori influenţi suplimentari, ca O_2, N_2, H_2 etc., ajung în sudură prin arcul electric. Important este în special faptul că încărcarea materialului cu hidrogen are loc înainte de reacţia martensitică, şi anume pe cale termică, prin urmare nu pe calea încărcării catodice a martensitei deja formate, cum au efectuat-o în încercările lor A. R. Troiano şi K. Mazanec [2], [3], [4].

Asupra importanţei procesului de distribuţie a hidrogenului în îmbinarea sudată ne-a atras atenţia în mod amănunţit lucrările lui G. L. Petrov şi A. Million [5], [6], ale căror curbe de distribuţie au dovedit posibilitatea puternicei contribuţii a hidrogenului în procesul formării fisurilor încetinite. Folosind datele acestor autori, am încercat să stabilim variaţia în timp a prezenţei hidrogenului pentru fiecare tip de fisură în parte. Schematic, cele patru tipuri de fisuri sînt reprezentate în figura 11. După cum se vede, în loc de cusături am folosit puncte sudate pe epruvete pentru a simplifica definirea poziţiei în spaţiu a fisurilor în sens longitudinal şi transversal. Ne interesează deci variaţia în timp a concentraţiei de hidrogen în punctele *A*, *B* şi *C*. Dacă aplicăm astfel curba distribuţiei hidrogenului în secţiune în momentul solidificării băii de sudură, obţinem schematic o configuraţie a concentraţiilor de hidrogen ca în figura 12.

Exemple de calcul al concentraţiilor locale de hidrogen au arătat că în stadiul iniţial diferenţele de concentraţie în punctele *A* şi *B* sînt practic neglijabile şi că vin în consideraţie numai eventuale schimbări ulterioare prin difuziune.

În cazul punctului *C* însă, ajungem la concluzia că în acest punct hidrogenul practic nu este prezent niciodată, întrucît distribuţia hidrogenului de-a lungul liniei de fuziune are aproximativ configuraţia din figura 13, iar posibilitatea ajungerii hidrogenului în acest punct, prin difuziune, cu timpul se mai reduce.

În punctele *A* şi *B* variaţia în timp a concentraţiei de hidrogen este pronunţat diferită (fig. 14), atît în cazul sudării cu electrozi feritici, cît şi în cazul sudării cu electrozi austenitici ($A\gamma$, $B\gamma$).

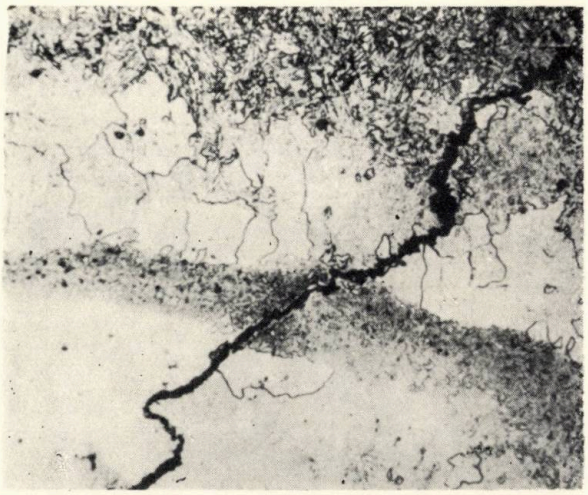


Fig. 3. — Fisură încetinită transversală în zona de transformare a îmbinării sudate (oţel 13 % Cr de 100 mm grosime, sudat în mai multe straturi cu electrod cu hidrogen redus). Mărire : 350 de ori.

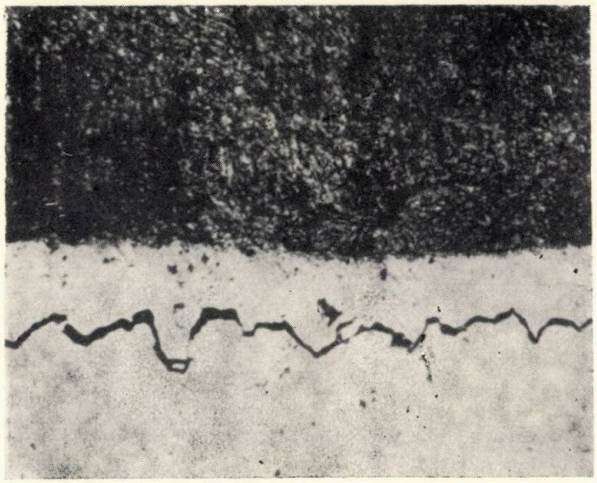


Fig. 4. — Fisură încetinită longitudinală în zona de transformare a îmbinării sudate (oţel 13 % Cr de 30 mm grosime, sudat cu electrod bazic neuscat E—44—83). Mărire : 250 de ori.

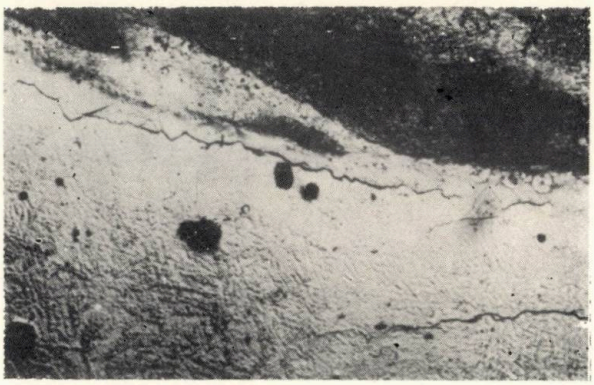


Fig. 5. — Fisuri încetinite în zona de transformare a îmbinării sudate (oţel 13 % Cr sudat, cu electrod bazic uscat E — 44 — 83). Mărire : 250 de ori.

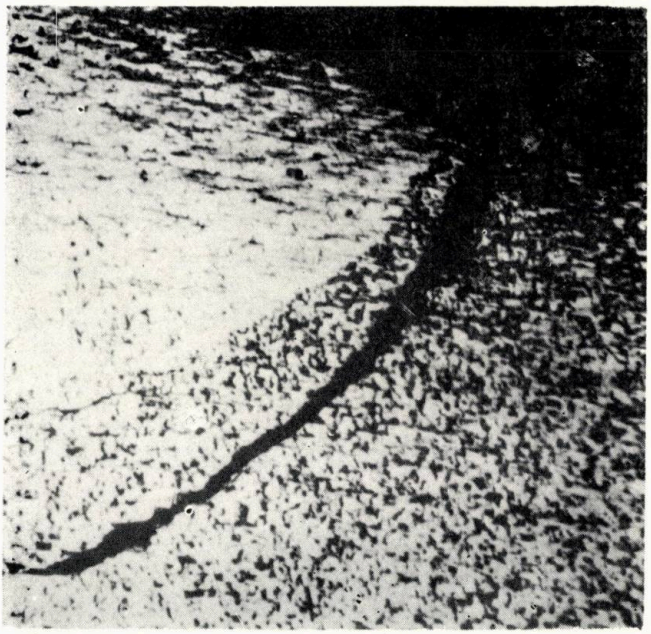


Fig. 6. — Fisură de racordare (tipul 1). Mărire : 50 de ori.

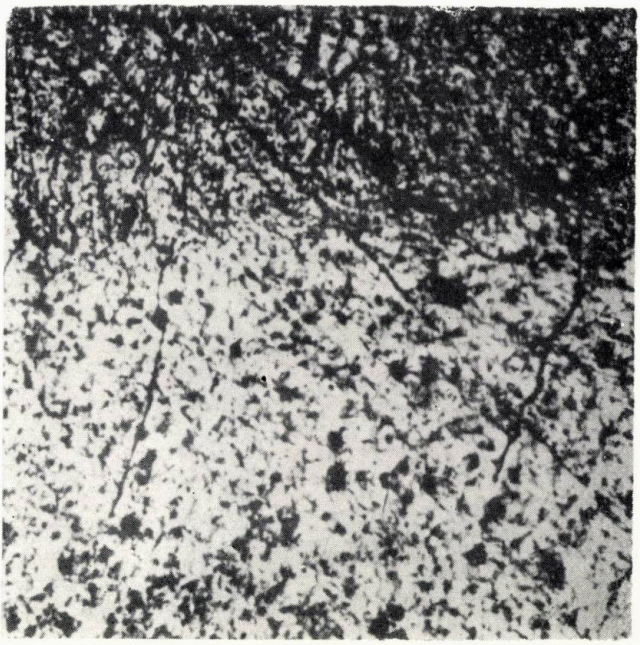


Fig. 7. — Fisuri transversale în zona de transformare (tipul 2). Mărire : 100 de ori.

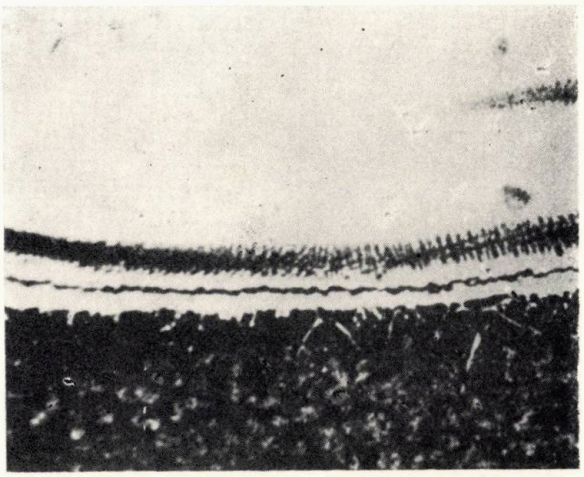


Fig. 8. — Fisură imediat deasupra liniei de fuziune (tipul 3). Mărire : 200 de ori.

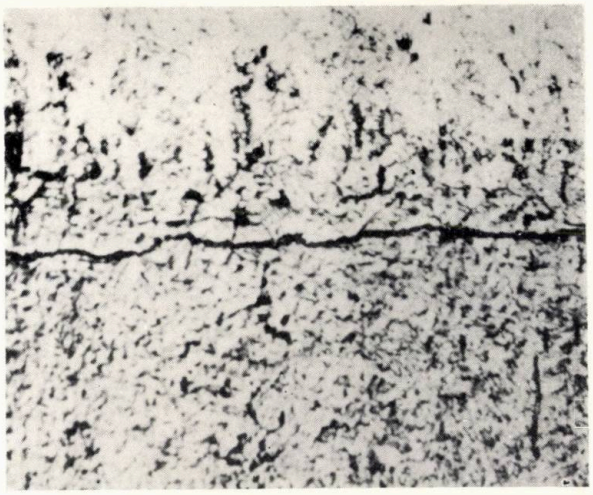


Fig. 9. — Fisură imediat de sub linia de fuziune (tipul 4). Mărire : 50 de ori.

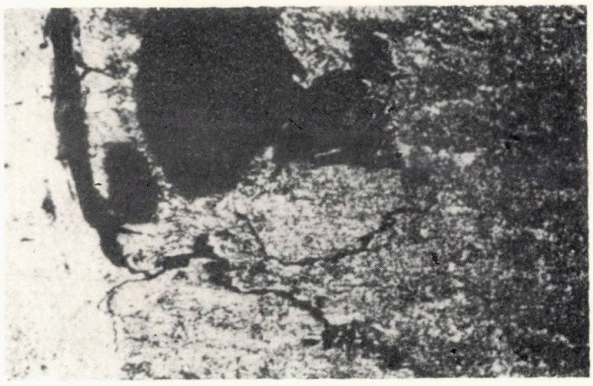


Fig. 10. — Exemplu de schimbare a direcţiei de propagare a fisurii sub influenţa unor defecte în cusătură. Mărire : 50 de ori.

După cum se vede, concentrația hidrogenului este maximă în ambele puncte în cazul sudării cu electrozi feritici, cu deosebirea că în punctul A concentrația maximă este mai ridicată, dar scade relativ repede, pe cînd în punctul B este mai redusă, în schimb scade încet. La sudarea cu elec-

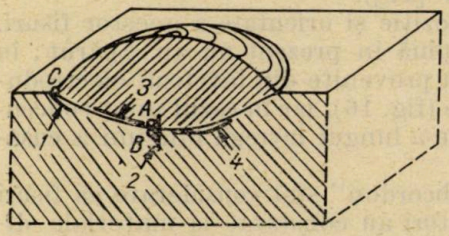


Fig. 11. — Prezentarea schematică a principalelor patru tipuri de fisuri în zona de transformare a sudurii.

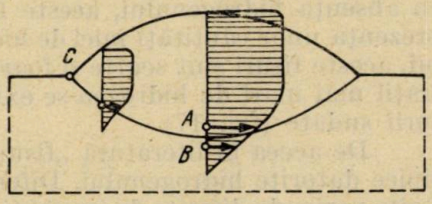


Fig. 12. — Distribuția inițială a hidrogenului în secțiunea transversală a sudurii [5], [6].

trozi austenitici în punctul A, concentrația de hidrogen se menține aproximativ constantă, iar în punctul B scade relativ rapid.

Întrucît fisurile în regiunea A și B se produc tocmai în cazurile cînd concentrația de hidrogen se menține aproximativ la valoarea inițială

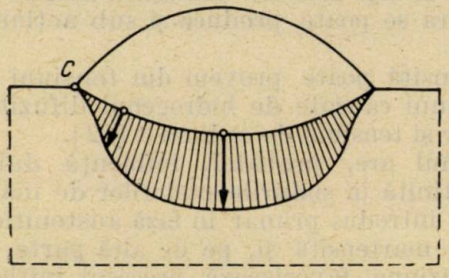


Fig. 13. — Distribuția inițială a hidrogenului de-a lungul liniei de fuziune în secțiunea transversală a sudurii.

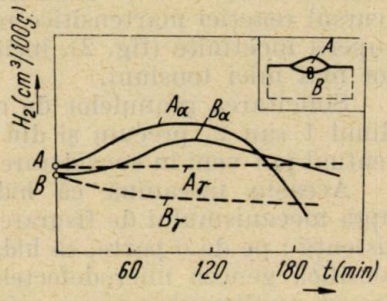


Fig. 14. — Variația în timp a concentrației de hidrogen deasupra și de sub linia de fuziune, la mijlocul sudurii (punctele A și B).

și nu în cazul valorii maxime a concentrației dobîndite prin difuziune, se poate presupune că puternica influență a hidrogenului asupra inițierii fisurilor deasupra și sub linia de fuziune provine nu numai din difuziunea sa ulterioară în aceste locuri, dar și din acțiunea sa primară asupra transformării martensitice.

Această observație este în concordanță cu constatarea lui K. Mazanek conform căreia hidrogenul introdus suplimentar în martensită prin difuziune nu joacă rol primordial asupra mecanismului ruperii încetinite.

Totodată însă această observaţie ne deschide calea spre explicarea anumitor fisuri încetinite specifice sudurilor, în formarea cărora hidrogenul joacă fără îndoială un rol hotărîtor.

Exemplul tipic al fisurilor de acest fel sînt fisurile de tipul 4, sub linia de fuziune, adesea studiate şi amintite în literatură sub denumirea de „fisuri subcordon" (*underbead craks* [11]).

În figura 15 este vizibilă tipica poziţie şi orientare a acestor fisuri. În absenţa hidrogenului, aceste fisuri pînă în prezent nu au apărut; în prezenţa unor cantităţi mici de hidrogen provenite din învelişul electrodului, aceste fisuri sînt scurte şi foarte fine (fig. 16), iar în cazul unor concentraţii mai mari de hidrogen se extind de-a lungul întregii lungimi a cusăturii sudate (fig. 17).

De aceea în literatură „fisurile subcordon" sînt considerate ca fisuri tipice datorite hidrogenului. Diferiţi autori au constatat la materiale diferite perioade diferite de incubaţie a formării lor. În majoritatea cazurilor, această durată necesară pînă la apariţia fisurii este atribuită procesului de localizare a hidrogenului în „microdepozite" şi de formare a unor presiuni hidrostatice ridicate, precum şi transformării progresive a austenitei reziduale.

Conform rezultatelor prezentei lucrări, perioada de incubare pînă la iniţierea fisurilor pare a fi dată de caracterul încetinit al fisurării martensitei proaspăt călite, în care esenţa procesului se petrece conform ipotezei propuse de K. Mazanec. Prezenţa hidrogenului în formarea aşa-numitelor „fisuri subcordon" este necesară prin aceea că acţiunea sa fragilizatoare în cursul reacţiei martensitice reduce în aşa măsură tensiunea-limită σ_{sp} a ruperii încetinite (fig. 2), încît fisura se poate produce şi sub acţiunea celor mai mici tensiuni.

Solicitarea granulelor de martensită poate proveni din tensiuni de ordinul 1 sau 2, precum şi din tensiuni cauzate de hidrogenul difuzibil. Eventual pot veni în considerare chiar şi tensiuni de ordinul 3 [12].

Aceasta înseamnă că hidrogenul are, probabil, influenţă dublă asupra mecanismului de fisurare încetinită în sudurile oţelurilor de înaltă rezistenţă : pe de o parte, ca hidrogen introdus primar în fază austenitică, intensifică geneza microdefectelor de martensită şi, pe de altă parte, ca hidrogen suplimentar ajuns prin difuziune, favorizează procesul iniţierii şi propagării fisurilor încetinite.

Mecanismul descris, al formării şi propagării fisurilor încetinite în zona imediat sub linia de fuziune, este în concordanţă cu concluziile mai vechi ale lui Houdremont, Bastien, Azou şi ale altor autori, conform cărora hidrogenul intensifică formarea defectelor microscopice în zona modificată a îmbinării sudate [9]. De asemenea, cu ajutorul acestor ipoteze este posibilă explicarea constatărilor statistice făcute de Sekiguchi, Kobayshi şi a altor cercetători [8], [9] că în absenţa hidrogenului dispar numai fisurile „subcordon", pe cînd alte fisuri, ca cele de racordare sau transversale, pot apărea şi fără prezenţa hidrogenului. Presupunerea că hidrogenul influenţează puternic asupra formării defectelor microscopice în cursul reacţiei martensitice este susţinută şi de faptul că acest gaz este capabil să influenţeze reacţia martensitică [13] şi chiar să coboare substanţial

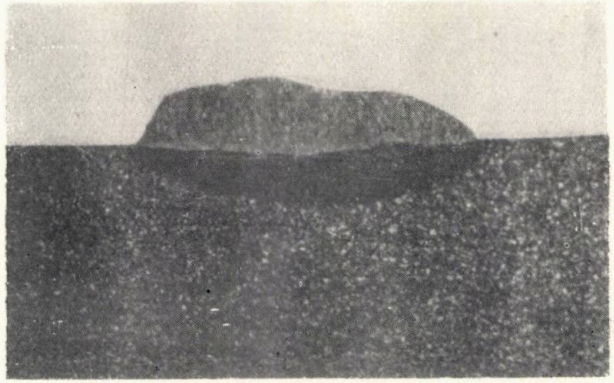


Fig. 15. — Exemplu tipic de fisură „subcordon", aşezată în strînsă apropiere sub linia de fuziune şi orientată longitudinal. Mărire : 15 ori.

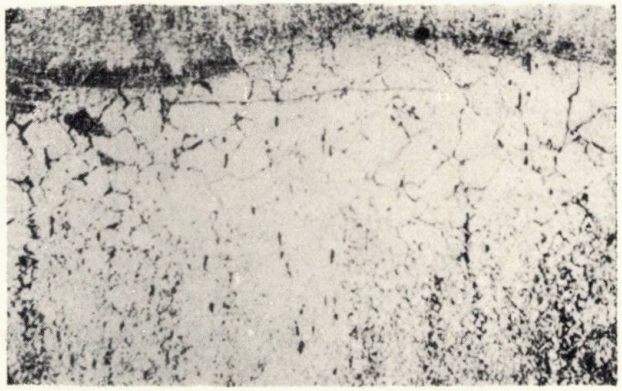


Fig. 16. — Exemplu de fisură fină „subcordon" în caz de conţinut relativ scăzut de hidrogen. Mărire : 100 de ori.

Fig. 17. — Fisură grosolană „subcordon" extinsă de-a lungu cusăturii în caz de conţinut ridicat de hidrogen. Mărire : 50 de ori

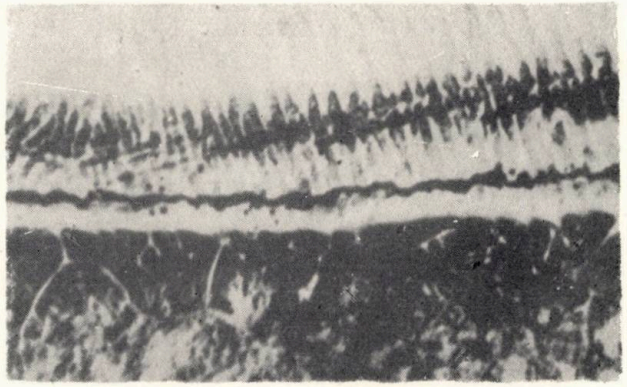


Fig. 20. — Situarea fisurii deasupra liniei de fuziune în zona marginală diluată a cusăturii sudate. Mărire : 1 600 de ori.

temperatura punctul M_s, dînd reacţiei martensitice un caracter „exploziv" cum a fost dovedit de R. Kumar şi A. G. Quarrel [10].

Ca argument că, în ciuda puternicei acţiuni a hidrogenului, fisurile „subcordon" au în esenţă, totuşi, caracterul ruperilor încetinite conform ipotezei propuse de K. Mazanec, serveşte şi faptul că aceste fisuri se si-

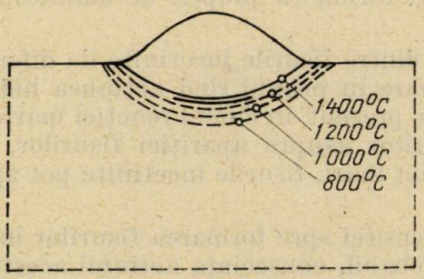


Fig. 18. — Situarea fisurii „subcordon" în regiunea temperaturilor superioare de austenitizare a zonei de transformare.

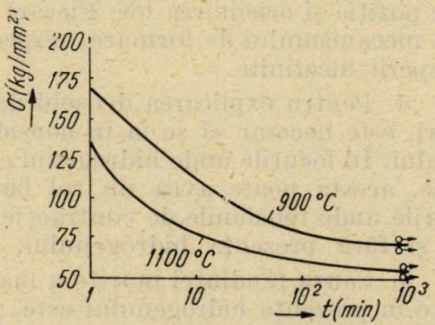


Fig. 19. — Influenţa temperaturii de austenitizare asupra caracteristicii de rupere încetinită a martensitei [2].

tuează în mod sistematic în straturile superioare ale zonei influenţate termic, unde temperaturile de austenitizare sînt cele mai ridicate (fig. 18). Martensita provenită din temperaturi superioare de austenitizare are rezistenţă coezivă pronunţat mai redusă decît cea provenită din cîmpuri de austenitizare inferioare. K. Mazanec a dovedit că această martensită este în consecinţă mai sensibilă la rupere încetinită, după cum rezultă din figura 19.

Cu ajutorul acestui fapt este posibil să se dea o explicaţie şi formării fisurilor, mai rar întîlnite, de tipul 3 în imediata vecinătate deasupra liniei de fuziune. Aceste fisuri apar practic numai la sudarea cu electrozi austenitici, în prezenţa unor cantităţi de hidrogen mai mici decît cea necesară pentru apariţia fisurilor sub linia de fuziune (electrozi feritici).

Încercările au arătat că acest al treilea tip de fisuri apare de obicei în acele locuri de diluare eterogenă, respectiv aliere parţială a materialului de bază, în care apar încă structuri de călire. Întrucît aceste zone provin din domeniile de austenitizare cele mai ridicate (*linia solidus*), în prezenţa simultană a unor concentraţii relativ ridicate de hidrogen ce se menţin în timp, în locurile respective se manifestă la maximum tendinţa spre formarea ruperii încetinite.

În figura 20 se poate vedea localizarea unei fisuri de acest fel într-o asemenea zonă marginală de diluare a cusăturii sudate.

Împrejurarea că la sudarea cu electrozi austenitici fisurile nu apar sub linia de fuziune este, probabil, consecinţa faptului că hidrogenul părăseşte relativ repede aceste locuri prin difuziune, şi eventualele microdefecte deja formate în cursul reacţiei martensitice iniţează mai greu fisurarea încetinită.

În încheierea prezentului studiu putem deduce următoarele concluzii preliminare de bază :

1. Fisurile de sudură care apar în zona călită a îmbinărilor sudate ale oţelurilor de înaltă rezistenţă au, în esenţă, caracterul unor ruperi încetinite, conform mecanismului de formare propus de K. Mazanec.

2. Aceste fisuri sînt însă de mai multe feluri, deosebindu-se între ele prin poziţia şi orientarea lor. Fiecare tip de fisură în parte îşi are varianta sa a mecanismului de formare, respectiv forma sa proprie de manifestare a ruperii încetinite.

3. Pentru explicarea deosebirilor dintre fisurile încetinite de diferite feluri, este necesar să se ia în considerare în primul rînd acţiunea hidrogenului. În locurile unde hidrogenul este prezent în cursul reacţiei martensitice, acesta poate avea un rol hotărîtor asupra apariţiei fisurilor. În locurile unde tensiunile de contracţie sînt mari, fisurile încetinite pot apărea şi fără prezenţa hidrogenului.

4. Cauza tendinţei mărite a martensitei spre formarea fisurilor încetinite în prezenţa hidrogenului este, probabil, consecinţa acţiunii acestuia asupra modificărilor interne care au loc în cursul transformării de fază austenită-martensită. Procesele ulterioare de difuziune a hidrogenului contribuie mai mult asupra pornirii şi propagării microfisurilor deja formate.

5. Pentru practică nu se poate prescrie deocamdată o metodă universală pentru înlăturarea formării fisurilor încetinite, ca, de exemplu, preîncălzirea sau încălzirea ulterioară la o anumită temperatură, folosirea de electrozi austenitici sau de electrozi cu hidrogen redus, întrucît fiecare tip de fisură are particularităţile sale individuale şi condiţii proprii pentru prevenirea lor. Sarcina primordială a cercetării în domeniul sudabilităţii oţelurilor de înaltă rezistenţă este elaborarea de oţeluri speciale la care hidrogenul influenţează mai puţin desfăşurarea reacţiei martensitice şi în care procesul de fisurare încetinită se petrece cît mai înfrînat.

BIBLIOGRAFIE

1. C. G. Inferrante, R. D. Stout, *Delayed Cracking in Steel Weldments*. Welding Journal, **43**, *4*, 145—160 (1964).
2. K. Mazanec, *Zbrzdene lomy v martenzitu oceli o vysokych pevnostech*. Hutniche aktuality, *18* (1961).
3. R. P. Frohmberg, W. J. Barnett, A. R. Troiano, *Delayed Failure and Hydrogen Embrittlement in Steel*. Transaction of American Society for Metals, **XLVII**, 892—925 (1955).
4. A. R. Troiano, *Embrittlement by Hydrogen and other Interstitials*. Metal Progress, **77**, *2*, 112—117 (1960).
5. А. Миллион, *Исследование процессов распределения водорода в сварных соединениях углеродистых и низколегированных сталей*. Диссертация кандидата технических наук ЛПИ — МИ Калинина, Ленинград, 1963.
6. G. L. Petrov, A. Million, *Contribuţii la studiul influenţei hidrogenului asupra formării fisurilor în îmbinări sudate*. St. cerc. metalurg., 253—274 (1964).
7. P. Bastien, *L'hydrogène en soudure*. Conférence Houdremont I.I.S. — Opatija 1959. Soudage et Techniques Connexes, **13**, *9—10* (1959).

8. H. Sekiguchi, T. Kobayshi, *Fissuration dure au soudage dans la zone de transformation des aciers alliés trempants à l'air.* Soudage et Techniques Connexes, **11**, *11—12*, 397—403 (1957).
9. G. Granjou, *Étude sur la fissuration et la transformation des aciers au cours du soudage.* Soudage et Techniques Connexes, **15**, *7—8*, 245—260 (1961).
10. R. Kumar, A. G. Quarrel, *Effect of Hydrogen upon Martensit Formation in Low-Alloy Steels.* Journal of the Iron and Steel Inst., **187**, 195—204 (1957).
11. A. E. Flanigan, J. L. Kaae, *The Temperature Dependence of the Rate of Underbead Cracking in an Arc-Welded Low-Alloy Steel.* Welding Journal, **43**, *2*, 80—85 (1964).
12. W. Dannohl, *Über die Festigkeitswerte von metallischem Schweissgut und ihre Deutung im Sinne der heutigen Theorie der Metallplastizität.* Schweissen und Schneiden, **12**, *7*, 297 (1960).
13. C. L. M. Cottrell, *Effect of Hydrogen on the Continuous-Cooling Transformation Diagram for a Manganese-Molybdenum Steel.*

SUDABILITATEA METALURGICĂ A OȚELURILOR CU 12% Cr (MODIFICATE) ȘI A CELOR CU 13% Cr (CLASICE) ÎN STARE TURNATĂ

DE

JAROSLAV KOUTSKY și VACLAV PILOUS

Uzinele „Lenin" — Plzeň RSCS

În prezenta lucrare se tratează un procedeu optim de sudare a pieselor turnate din oțel cu 12% Cr (modificat), aplicat la Uzinele Lenin din Plzeň.

INTRODUCERE

Pentru turnarea pieselor cu rezistență mărită la coroziune și eroziune în medii de aburi umezi, acid azotic diluat și acizi grași, se folosesc cu precădere oțelurile cu 13% Cr și conținut scăzut de carbon (compoziția chimică din tabela 1). Din acestea se toarnă roți pentru turbine de apă, elemente de instalație pentru producerea metanolului, armături, carcase de pompe etc. În loc de o tehnologie de turnare specială, piesele se toarnă azi în forme umplute cu azot.

La unele piese turnate avînd diferențe mai mari ale grosimii peretelui, apar la răcire, în locurile de trecere bruscă, gradienți mari de temperatură care cauzează tensiuni proprii.

Sînt cazuri cînd tensiunile proprii, în urma epuizării deformării plastice, pot cauza distrugerea materialului de bază.

Oțelurile cu 13% Cr înclină spre formare de oxizi de crom, care, asemănător cu oxizii ce se formează sub scoarță după întărirea oțelului lichid, provoacă fisurarea piesei turnate.

Oțelurile cu 13% crom și conținut scăzut de carbon, care sînt cunoscute ca inoxidabile la 700°C, au la 450°C o valoarea prea scăzută a rezistenței de durată la fluaj. Deoarece oțelurile cu 13% crom au, pe lîngă rezistența la coroziune și eroziune amintită mai sus, și un coeficient de atenuare relativ mare, precum și valori corespunzătoare ale rezistenței la oboseală (σ_{-1}), s-au aliat cu elemente ca wolfram, molibden și vanadiu, care formează carburi cu scopul de a mări rezistența la fluaj. Așa s-au născut oțelurile cu 12% crom modificate.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p.333–346, București, 1965.

Tabela 1

Compoziţia chimică a oţelurilor cu 12% Cr (modificate) şi 13% Cr (clasice) ale uzinelor „Lenin" din Plzeň

	Compoziţia chimică (%)									
	C	Mn	Si	P	S	P + S	Cr	Ni	W	V
Compoziţia chimică prescrisă a oţelului cu 12% Cr — T 59	0,10 0,15	0,60 1,00	max. 0,60	max. 0,04	max. 0,04	max. 0,07	11,5 12,5	0,50 1,20	0,50 0,80	0,10 0,20
Analiza şarjei T 59 — 12% Cr	0,15	0,78	0,40	0,023	0,023		12,49	0,78	0,72	0,20
Compoziţia chimică prescrisă a oţelului turnat CSN 422905	max. 0,15	max. 0,60	max. 0,70	max. 0,04	max. 0,04	max. 0,07	12,0 14,0	max. 0,60		
Analiza şarjei CSN — 422905	0,12	0,23	0,60	0,024	0,016	0,040	13,60	0,19		

La uzinele „Lenin" din Plzeň, din oţelurile cu 12% crom aliate cu wolfram şi vanadiu, şi anume oţelul de turnătorie marca T 59 cu conţinut scăzut de wolfram, se toarnă piese pentru turbine de aburi şi gaz care lucrează la temperaturi pînă la 600°C. În tabela 1 sînt date compoziţia chimică a oţelului cu 13% crom (clasic), ca şi cea a mărcilor de oţel T 59 şi T 58 cu 12% crom (modificate). Un conţinut mai scăzut de W în oţelul T 59 face posibilă frînarea apariţiei locurilor cu surplus de ferită δ în piesele turnate. La frînarea apariţiei feritei δ contribuie de asemenea un conţinut mai mare de element de austenitizare, cum este cazul nichelului din oţelul cu 13% crom (clasic). Influenţa carbonului este asemănătoare, dar, cu scopul de a îmbunătăţi sudabilitatea oţelului, s-a redus conţinutul de carbon la 0,1—0,15%.

Din oţelurile cu 12% crom (modificate) ale mărcii T 59 se toarnă carcasele pentru turbine cu aburi şi gaz ale căror defecte de turnare se remediază prin sudare sau eventual se sudează cu alte piese turnate avînd aceeaşi compoziţie. Deoarece marca de oţel T 59 are o rezistenţă mare la eroziune şi coroziune, se foloseşte la turnarea rotorilor de turbină hidraulică. În comparaţie cu oţelurile avînd 13% crom (clasice), marca de oţel T 59 înclină mai puţin spre formare de pelicule de oxizi. Rotorii se remaniază tot prin sudare.

TRATAMENTUL TERMIC AL PIESELOR TURNATE DIN OŢEL CU 13% CROM (CLASICE) ŞI 12% CROM (MODIFICAT)

Materialul pieselor turnate cu un conţinut mare de crom este fragil, avînd şi o structură neomogenă. În această stare se obişnuieşte, conform tehnologiei de fabricaţie de la uzinele „Lenin" din Plzeň, ca materialele

curățite brut să fie supuse unui tratament termic de recoacere la 700—750°C, aproape de punctul A_{c1}. După recoacere, piesele se răcesc în cuptor. Deoarece conductibilitatea (termică) a oțelurilor cu crom este mică, piesele turnate se încălzesc cu o viteză de 50° C/h. La piese complicate se recomandă menținerea temperaturii pentru uniformizarea secțiunii întregi [1], [2], [3].

După un asemenea tratament termic scade duritatea oțelului în toată secțiunea la 180—200 HV. În această situație nu se poate suda. Piesele turnate care se sudează sau cele care urmează să fie remaniate prin sudare se încălzesc prima dată. La uzinele „Lenin" din Plzeň s-a constatat că temperatura cea mai favorabilă pentru piesele turnate din oțelul cu 12 și 13% crom este de 950—1 000°C. Piesele încălzite se răcesc la aer. Pentru a obține cantitatea cea mai mare de martensită, se răcește piesa sub 200°C, adică sub punctul de transformare M_s. Duritatea Vickers a oțelurilor cu crom după răcire variază între 360 și 450 HV. Variația durității se datorește conținutului diferit de ferită δ în unele șarje, adică compoziției chimice. Rezilienta este în jur de 1,5—2 mkg/cm². Pentru piesele din oțelul cu 12% crom (modificat) uzina „Lenin" din Plzeň recomandă o recoacere de omogenizare în jur de 950—1050°C pentru o repartizare mai favorabilă a feritei δ proeutectoide.

Temperatura de omogenizare se stabilește după compoziția chimică a oțelului și repartizarea cîmpurilor de ferită δ în structură.

După răcire trebuie să urmeze neapărat revenirea. S-a constatat experimental că temperatura de revenire a oțelurilor cu crom călibile, avînd conținuturi scăzute de carbon și nichel, este între 700 și 750°C. Tratamentul termic al pieselor turnate din oțel cu crom se descrie mai pe larg în capitolul *Tratamentul termic după sudare*. După îmbunătățire, piesa turnată este tenace, avînd și o anumită capacitate de deformare, adică rezistă la tensiunile care apar în construcții în urma sudării. Piesa turnată și astfel tratată este pregătită pentru operațiile care urmează. Piesa se eboșează, se șlefuiește pe toată suprafața ei și se controlează magnetic. Defectele se îndepărtează, se șlefuiesc și se pregătesc rosturile pentru sudare.

TEMPERATURA DE PREÎNCĂLZIRE LA SUDARE

După Șorșorov și alții [4], temperatura de preîncălzire la oțelurile cu crom nu are nici o importanță dacă este peste temperatura finală de transformare austenitică la răcire. Se recomandă, totuși, o încălzire la 700—750°C, imediat după sudare. Temperaturi înalte duc la separări de carburi în lungul grăunților, cu transformarea simultană a austenitei în perlită. După răcire, îmbinarea sudată nu are caracteristici mecanice satisfăcătoare (rezilienta la 20°C), fiind necesar un tratament termic complet (călire, revenire).

Rezultate asemănătoare s-au obținut la sudarea oțelurilor comerciale cu 12% crom, cu o preîncălzire la 450—500°C, adică peste temperatura M_s [5]. La o preîncălzire la 500°C se pot obține valori favorabile pentru alun-

gire ; acest lucru este favorabil pentru sudură. La sudarea pereţilor groşi cu preîncălzire la 500°C apare pericolul ca, în porţiunea încălzită peste A_{c1}, vitezele de răcire să influenţeze partea feritico-carbidică a curbelor *S* de răcire. Dacă se calculează vitezele de răcire la sudarea oţelului cu 12 % crom (modificat) şi diferite temperaturi de preîncălzire, se obţin viteze de răciri aşa de mici, încît la sudare cu preîncălzire la 380°C, dar în măsură mare la 500°C, ramura ferito-carbidică a curbelor *S* de la răcire sînt influenţate în întregime. Structura obţinută este ferito-carbidică, cu separări nefavorabile de ferită δ (fig. 1).

Caracteristicile mecanice după răcire la 20°C ale cusăturii astfel tratate nu sînt satisfăcătoare. La o revenire la 700—750°C, caracteristicile mecanice nu se pot îmbunătăţi. Îmbinarea sudată necesită un tratament termic complet.

În legătură cu preîncălzirea pentru sudare a oţelurilor cu crom, Cottrell [6] a stabilit că temperatura de preîncălzire a oţelurilor greu sudabile trebuie să fie în concordanţă cu temperatura finală a transformării austenitice la răcire.

O temperatură mai înaltă la preîncălzire decît cea de transformare a austenitei în martensită sau bainită este recomandată de Kauhausen [7], [8]. Kauhausen alege la sudarea oţelurilor cu 12 % crom (modificate) o temperatură de preîncălzire în intervalul 400—450°C, indiferent de grosimea pieselor care se sudează. După sudare trebuie ca îmbinarea sudată să fie răcită la 150—100°C, după care se face o revenire la 750—770°C. Dacă se respectă ordinea de sudare, se obţin rezultate foarte bune. Dezavantajul este o temperatură de preîncălzire prea înaltă, care, la sudarea părţilor groase, duce la influenţarea ramurii ferito-carbidice ale curbelor în *S* la răcire şi prin aceasta apare o structură cu caracteristici mecanice necorespunzătoare.

Class [9] recomandă alegerea temperaturii de preîncălzire în funcţie de grosimea pieselor de sudat. El alege la sudarea unei grosimi de 15 mm o temperatură de preîncălzire mai înaltă decît cea a punctului M_s. La sudarea unei grosimi de 25 mm, recomandările lui Class corespund cu cele ale lui Kauhausen [7], [8]. Din contră, Faber [10] şi Cadek şi Foldyna [11] recomandă sudarea oţelurilor cu 12 % crom (modificate) la o temperatură scăzută, care este cu ceva peste temperatura finală de transformare a austenitei în martensită (bainită). Avantajul constă în aceea că fiecare poziţie de sudare unde după răcire apare o structură de călire este supusă unui tratament de revenire la sudarea poziţiei următoare. Plasticitatea materialului de adaos creşte, iar materialul este mai puţin sensibil la fisurare prin tensiune. La uzinele „Lenin" din Plzeň s-a constatat că oţelurile cu 12 % crom se pot suda fără formare de fisuri, şi anume prin preîncălzire la 200—350°C, adică la temperaturi care sînt între începutul şi sfîrşitul transformării austenitei în bainită.

În figura 2 se vede că temperaturile de preîncălzire sînt în dependenţă de grosimea pieselor de sudat şi se vor găsi în intervalul de temperatură a punctelor B_s şi B_f (370—180°C). Totuşi, oţelurile cu 12 % crom (modificate) se sudează totdeauna cu preîncălzire şi, în loc de martensită, se obţine bainită. Pe baza probelor de sudabilitate (VUS 2S) şi a experienţei dobîn-

dite, piesele cu grosime pînă la 15 mm se încălzesc la 200°C, care este temperatura finală a transformării austenitei în martensită (fig. 2). La sudarea grosimilor pînă la 25 mm, piesele se încălzesc la 280—300°C în intervalul punctelor B_s—B_f. La grosimi peste 25 mm se sudează la temperaturi chiar sub punctul B_s, adică se preîncălzesc numai la 320—370°C. La sudarea pieselor peste 40 mm se recomandă o recoacere intermediară.

La sudarea oțelurilor cu 12 % crom preîncălzite în intervalul punctelor B_s—B_f, tensiunile rezultate în urma contracției sînt compensate de deformația plastică (tabela 2). Din valorile măsurate reiese că materialul

Tabela 2

Compoziția chimică a cusăturii obținute cu electrodul E 558 — cu 12 % Cr

	Compoziția chimică %									
	C*)	Mn	Si	Cr	Ni	W	Mo	V	V	S
Analiza chimică prescrisă a cusăturii obținute cu electrodul E 558 cu 12 % Cr	0,14 0,18	max. 0,8	max. 0,4	10,8 12,0	0,8 1,2	1,8 2,2	—	0,2 0,3	max. 0,03	max. 0,03
Compoziția chimică a cusăturii obținută cu electrozii E 558 — 12 % Cr	0,16	0,61	0,37	11,78	1,00	2,10	—	0,28	0,028	0,025

*) Pentru electrozii de încărcare E 558—12% Cr carbonul admisibil este 0,20%.

de sudat este suficient de plastic dacă se preîncălzește în domeniul B_s—B_f, iar cusătura nu este sensibilă la fisuri cauzate de tensiuni.

La sudarea peste cap se recomandă mărirea temperaturii pieselor înaintea terminării sudării la 400°C (peste temperatura punctului B_s) și ciocănirea cusăturii. Prin ciocănirea suprafeței cusăturii răcite izotermic la 400°C scad tensiunile interne ale cusăturii, introducînd în ea tensiuni de compresiune mai favorabile din punctul de vedere al sudării.

După sudare se menține piesa sudată încă o oră la temperatura de preîncălzire. O menținere mai lungă este fără rost, deoarece o descompunere în continuare a austenitei în structuri de călire nu s-a putut obține la oțelurile cu 12 % crom nici măcar după 30 de ore de menținere la temperatura de preîncălzire.

Valori mai favorabile se pot obține în cusătură dacă după sudare se răcește piesa de sudat la o temperatură mai scăzută decît temperatura finală de descompunere a austenitei (B_f), dar nu sub 100°C. Ca rezultat al încercărilor și pe baza experienței dobîndite, care au fost verificate la uzinele „Lenin" din Plzeň, se recomandă o răcire a piesei de sudat la 150—100°C.

Din figura 3 se vede că o îmbinare sudată cu o structură de călire are o alungire suficientă, iar rezilienta este mare, așa că nu există pericolul de fisurare. După răcirea unei probe din oțel T 58 cu 12 % crom de la temperatura de austenitizare 950 la 150°C, alungirea este 18,2 %, iar

la răcire la 100°C este 13,4% (comp. fig. 3). Din figură mai reiese că, o dată cu răcirea probei (material de sudat) la 20°C, valorile alungirii scad repede, ajungînd pînă la urmă la 4%. Aici apare pericolul fisurării în special dacă piesele de sudat sînt groase, la care poate să apară o stare de tensiune triaxială. În caz că este necesară răcirea piesei la temperatura ambiantă, trebuie ca în maximum 24 de ore de la răcirea piesei la temperatură ambiantă să se facă tratamentul termic. Altfel apare pericolul fisurării, deoarece structura de călire obţinută în urma răcirii de la temperatura de austenitizare nu este stabilă la 20°C. Faza nemagnetică a austenitei reziduale se descompune în martensită, iar tensiunile interne din cusătură devin tot mai mari.

Descompunerea este cea mai pronunţată în intervalul 24—27 de ore. Dacă piesa de sudat nu se poate menţine după sudare şi înaintea tratamentului termic la 100—150°C, atunci în maximum 24 de ore trebuie să fie supusă unui tratament de recoacere.

ELECTROZI E 558 CU 12% Cr

La uzinele „Lenin" din Plzeň, oţelurile cu 13% crom (clasice) şi cele cu 12% crom (modificate) se sudează cu electrozi universali [12]. Aceşti electrozi dau o cusătură care corespunde cu caracteristicile oţelurilor comerciale cu 12% crom. Ea are o rezistenţă de durată la fluaj suficient de mare la temperatura de exploatare (600°C) [13]. Cusătura obţinută cu electrozii E 558 cu 12% crom produşi la uzinele „Lenin" din Plzeň are compoziţia chimică arătată în tabela 2. Ea se aliază din învelişul bazic al electrozilor. După sudare, cusătura obţinută are o structură de călire cu max. 5% ferită δ; acest lucru este un avantaj extraordinar la sudare. Microfotografia cusăturii sudate cu electrozi E 558 cu 12% crom după tratamentul termic este arătată în figura 4.

Electrozii E 558 cu 12% crom, avînd şi un conţinut de C şi W la limita superioară a prescripţiilor, se pot folosi cu succes la lucrările de încărcare a conurilor şi ventilelor de la difuzoarele turbinelor cu aburi care funcţionează la 560°C. Aici este vorba de sarcini de compresiune şi nu de alunecare.

Pentru a stabili corect temperatura de revenire după sudare cu electrozi E 558, îmbinările sudate s-au încălzit la 400—800°C. S-a constatat că la temperatura de 480°C nu apare o scădere mai mare a durităţii cusăturii (fig. 5).

În caz că temperatura de revenire este 520°C, duritatea creşte la 480 HV. Microfotografia unei cusături răcite de la 520°C este arătată în figura 6.

La depăşirea temperaturii de 550°C scade duritatea din nou. La temperaturi peste 600°C, duritatea este mică : 325 HV. Dacă temperatura de revenire este peste 680°C, valorile durităţii se stabilizează la 260—250 HV. La depăşirea temperaturii de 800°C, duritatea creşte din nou, adică la încălzire se depăşeşte temperatura A_1 de recristalizare. Creşterea durităţii

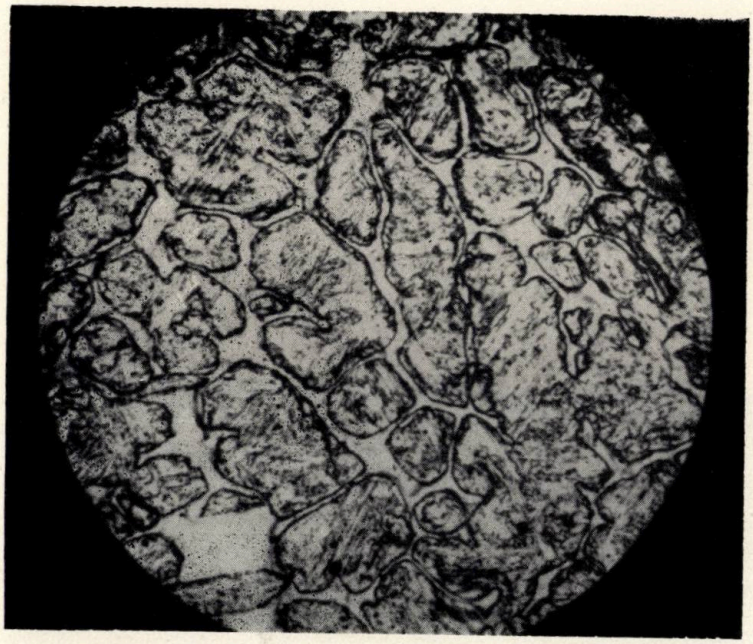


Fig. 1. — Microstructura oțelului cu 12 % Cr (modificat) cu ferită δ repartizată necorespunzător. Atac : acid picric ; 500 : 1.

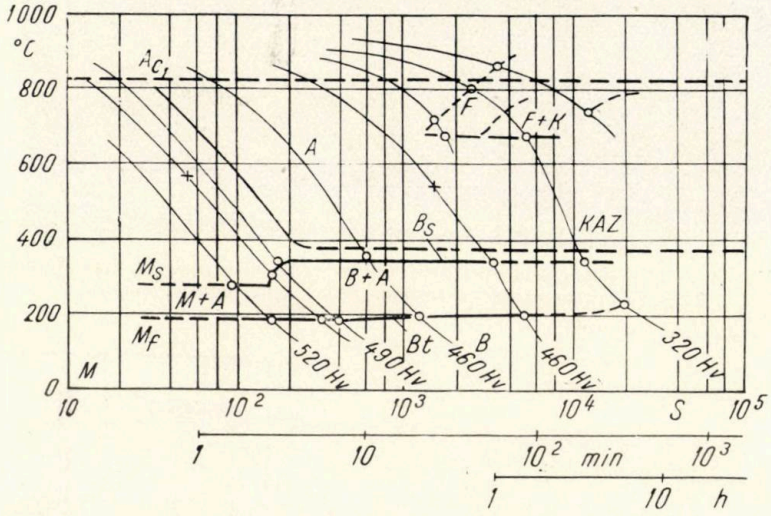


Fig. 2. — Curbele de descompunere anizotermică a austenitei la cusătura obținută cu electrozi E 558 cu 12 % Cr (compoziția chimică vezi tabela 2) : *A* — austenită ; *B* — bainită ; *M* — martensită ; *KAZ* — nu are loc descompunerea austenitei ; *T* — temperatură.

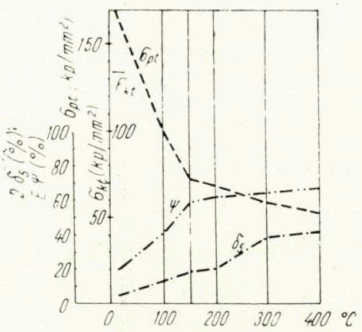


Fig. 3. — Caracteristicile mecanice ale oțelului cu 0,15 % C, 11,2 % Cr, 2,4 % W, 0,2 % V după răcire de la temperatura de austenitizare (950°C) la temperatura de 400 pînă la 20°C :

T — temperatura de încercare ; *D* — alungire ; *E* — contracție ; σ_{pt} — rezistență la rupere, σ_{kt} — limita de curgere.

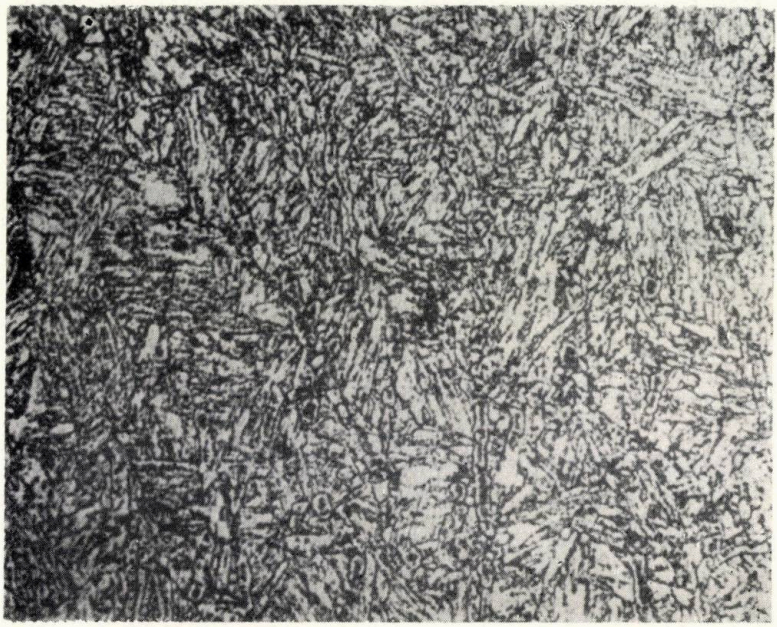


Fig. 4. — Microfotografia cusăturii obținute cu electrodul E 558 avînd 12 % Cr după tratament termic. Atac : acid picric ; 500 : 1.

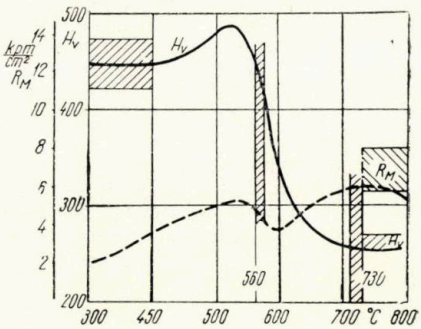


Fig. 5. — Variația durității și rezilienței cusăturii obținute cu electrozii E 558 — 12 % Cr în funcție de temperatura de revenire (cusătura are 0,16 % C).

în intervalul de temperatură 500—530°C s-a trecut inițial pe seama descompunerii austenitei reziduale. Încercările de la uzinele „Lenin" din Plzeň referitoare la măsurarea descompunerii austenitei cu ajutorul unui magnetometru au arătat că este vorba de o descompunere a austenitei reziduale în domeniul 580—600°C. Se poate trage concluzia că în urma începerii separării de carburi din structura de călire, adică din cauza stării de tensiune, se obține o „întărire secundară". Cu creșterea temperaturii de revenire peste 550°C, duritatea scade brusc. Aceasta se poate explica prin coagularea carburilor care se separă. Prin aceasta se acoperă complet creșterea durității din cauza descompunerii austenitei reziduale (580—600°C). Pentru încărcare se aleg electrozii E 558 cu 12% crom, avînd un conținut de peste 0,18% carbon. Cusătura care are mai mult carbon arată o tendință de scădere a durității în funcție de timpul de încălzire după un tratament termic (2 ore la 560°C răcire la aer). Este cazul ventilelor la difuzoarele turbinelor cu aburi. Valorile durității măsurate la diferite lungimi ale cusăturii avînd 0,16—0,20% carbon sînt arătate în figura 7.

Urmărind curba, se poate prevedea o scădere a durității după circa 1 000 de ore. La cusătura cu 0,20% carbon, duritatea a scăzut de la 440 HV (după un tratament termic la 550°C timp de 2 ore) la 340 HV, iar la cusătura cu 0,16% carbon de la 410 HV la 310 HV. La o menținere chiar timp de 3 000 de ore la temperatură de 550°C, duritatea aproape nu se schimbă. Din punct de vedere uzinal, o duritate de 300 HV este satisfăcătoare.

Pentru îmbinări sudate se aleg electrozii E 558, care dau o cusătură cu 0,16% C (0,12—0,16%C). Cantitatea de ferită δ din cusătura cu 0,12—0,16% C este de 5%. Cusătura menținută la 730°C (8 ore) după sudare are o structură sorbitică cu separări de carburi de-a lungul acelor de martensită inițiale (fig. 8).

Din fotografia făcută la microscopul electronic reiese că sorbita este foarte grosieră.

TRATAMENTUL TERMIC DUPĂ SUDARE

După sudare, piesele din oțel cu 13% crom (clasic) și 12% crom (modificat), avînd grosimi mari, se supun unui tratament termic compus din recoacere de omogenizare, călire și revenire. Piesele cu grosimi mai mici (pînă la 25 mm) se supun numai unui tratament termic de revenire.

Temperatura de omogenizare depinde de mărimea și de dificultatea piesei. Pentru piese mari se alege o temperatură de omogenizare scăzută, 950—1 000°C, deși pentru oțelurile cu 12 și 13% crom temperatura cea mai favorabilă este 1 050°C. După recoacerea de omogenizare, piesa se răcește repede la aer sub 200°C. În continuare se încălzește la 950°C aproape același timp ca și înainte. Și aici răcirea trebuie să se facă repede, și anume la aer pentru piese dificile și în ulei pentru cele simple. Dacă piesa înclină spre formare de carburi aciculare la limita cu ferita δ (depinde de compoziția chimică), atunci piesa trebuie răcită de la 1 000°C.

După răcire trebuie să supunem cusătura unui tratament termic de revenire. Temperatura de revenire influenţează caracteristicile mecanice ale cusăturii imediat după sudare sau răcire.

Pe baza experienţei uzinale se recomandă ca revenirea să se facă de la 730°C. La şarje cu un conţinut mai mare de elemente care formează carburi se poate depăşi uşor temperatura de recristalizare a punctului A_{c1} la o temperatură de revenire prescrisă (750—770°C), mai ales dacă tratamentul termic al pieselor mari se face în cuptoare încălzite cu gaz. La o răcire se formează lentile avînd structuri de călire, în schimb la revenire la temperaturi mai scăzute apare o structură sorbitică. În figurile 9 şi 10 se văd microstructurile oţelurilor revenite după o răcire de la 680—780°C.

Figura 9 arată că în timpul revenirii s-a depăşit punctul de transformare, aşa încît după răcire se pot recunoaşte lentile avînd structuri de călire în structură. Figurile 11 şi 12 reprezintă microfotografii ale cusăturii, după revenire la 680—770°C, obţinute cu electrozi E 558 cu 12% crom.

Ele arată o sorbită la care creşterea temperaturii de revenire are ca rezultat o granulaţie mai grosieră.

În cadrul cercetărilor s-a reexaminat influenţa vitezei de răcire după revenire. S-au ales două feluri de răciri, şi anume răcire cu aer (1 000—2 000°C/oră) şi răcire în cuptor (50°C/oră). Se vede că viteza de răcire după revenire nu are nici o influenţă asupra cusăturii. Influenţa vitezei de răcire asupra rezilienţei este reprezentată în figura 13.

Din punctul de vedere al rezilienţei, o răcire la aer este mai favorabilă.

CARACTERISTICILE MECANICE ALE OŢELURILOR CU 13% CROM (CLASICE) ŞI 12% CROM (MODIFICATE) SUDATE CU ELECTROZI E 558 AVÎND 12% CROM

Ca un rezultat al probelor de sudabilitate s-a constatat că la respectarea ordinii de sudare, valorile rezistenţei oţelurilor cu 12 şi 13% crom depind de proprietăţile cusăturii.

Din tabela 3 se vede că proprietăţile mecanice (la 20°C) ale cusăturii obţinute cu electrozi E 558 cu 12% crom după revenire la 730°C sînt relativ bune.

Tabela 3

Caracteristicile mecanice ale cusăturii obţinută cu electrozi E 558, avînd 12% Cr

	Limita de curgere kgf/mm²	Rezistenţa la rupere kgf/mm²	Alungirea δ5 (%)	Contracţia (%)	Rezilienţa mkgf/cm²
Revenire la 730°C, 8 h. Răcire la aer	57,3	82,7	18,0	45,2	7,0
Tratament termic complet 1 050°C/4 h/aer 950°C/6 h/aer 730°C/8 h/aer	58,2	85,3	19,2	50,3	4,5 la 8,0

Fig. 6. — Microfotografia unei încărcări obținute cu electrod E 558 — 12 % Cr după revenire (cusătura are 0,16 % C).

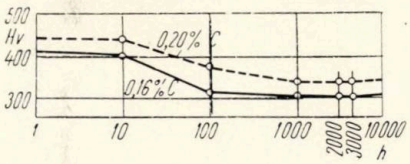


Fig. 7. — Duritatea cusăturii obținute cu electrod E 558 — 12 % Cr, avînd 0,16 — 0,20 % C (temperatură de exploatare : 550°C).

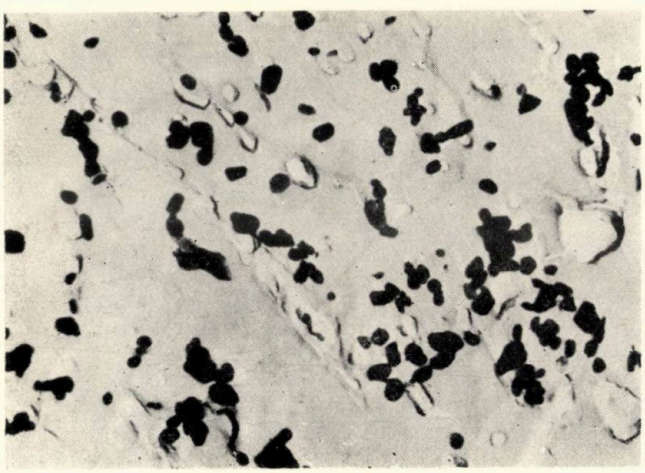


Fig. 8. — Microstructura cusăturii obținute cu electrod E 558 — 12 % Cr după revenire la 730°C (8 ore). Microscop electronic 15 000 : 1.

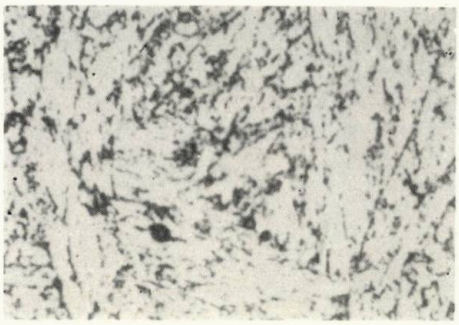


Fig. 9. — Microfotografia oțelului T 59 cu 12 % Cr (modificat) avînd un conținut mai mare de carbon și nichel după revenire la 680°C. Atac : acid picric ; 1 200 : 1.

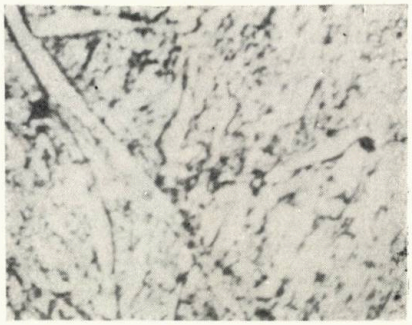


Fig. 10. — Microfotografia oțelului T 59 — 12 % Cr (modificat) cu un conținut mai mare de carbon și nichel după revenire la 770°C. Atac : acid picric ; 1 200 :1.

Fig. 11. — Cusătura obținută cu electrod E 558 — 12 % Cr (compoziția chimică vezi tabela 2) după revenire la 680°C. Atac : acid picric ; 500 : 1.

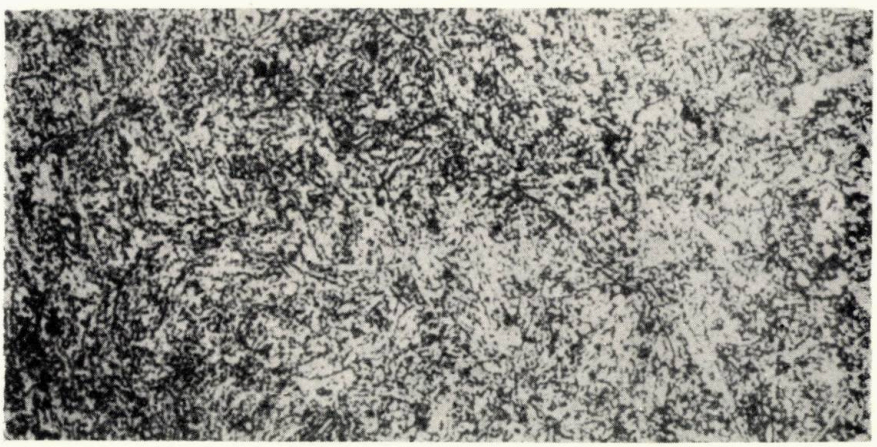


Fig. 12. — Cusătura obținută cu electrod E 558 — 12 % Cr după revenire la 770°C. Atac : acid picric ; 500 : 1.

Deși oțelurile cu 13% crom (modificat) cu wolfram, respectiv molibden în prezența vanadiului pot suferi modificări de structură la temperaturi de exploatare (separare de fază Laves [14]), scăderea tenacității prin fragilizarea cusăturii obținute cu electrodul E 558 cu 12% crom nu a fost dăunătoare. La menținerea temperaturii de exploatare (600°C) apare dependența rezilienței cusăturii în funcție de timp în formă de curbă. Minimul curbei este între 500 și 1 000 ore (fig. 14).

Mersul curbei poate fi considerat favorabil, deoarece valoarea cea mai mică a rezilienței care s-a obținut după încălzirea cusăturii la 600°C timp de 560 de ore era la 3,6 mkg/cm².

După cele presupuse mai înainte și avînd în vedere pretențiile față de sudarea oțelurilor T 59 cu 12% crom (modificate) și CSN 422905 cu 13% crom (clasice), s-au sudat plăci avînd grosimea de 40 mm (T 59) și 80 mm (CSN 422905), cu electrozi E 558 avînd 12% crom. Plăcile au fost prinse într-un aparat (RD). Temperatura de preîncălzire pentru sudare a fost de 320—370°C și la depunerea cordonului a crescut la 400°C. După sudare s-au răcit plăcile la 150°C după care s-au supus unui tratament termic la 730°C timp de 8 ore.

Scăderea rezilienței în zona influențată termic în urma acțiunii căldurii arcului electric s-a determinat pe o placă sudată RD, folosind proba de sudabilitate VUS—2S (fig. 15).

Probele de rezistență au fost prelevate la distanțe de 5 mm din suprafața plăcii sudate, în locul unde tensiunile de întindere sînt cele mai mari, adică locurile unde pot apărea cel mai ușor fisuri. În figurile 15 și 16 se vede variația rezilienței plăcii sudate pe aparatul RD și tratate termic împreună cu cea a oțelurilor cu 12 și 13% crom. În toată lungimea îmbinării sudate, reziliența nu scade sub 5 mkg/cm². Cu metoda magnetică nu s-au detectat fisuri pe suprafața plăcii.

În tabela 4 sînt cuprinse rezultatele încercărilor de tracțiune a unei cusături pe oțel (T 59) cu 12% crom și (CSN 422905) 13% crom.

O microstructură a zonei de trecere între materialul de bază cu 12% crom și electrodul E 558 cu 12% crom este redată în figura 17, iar în figura 18 cea pentru oțelul CSN 422905 și electrodul E 558 cu 12% crom.

Structura de bază a oțelului T 59 constă din sorbită grosieră și ferită δ (fig. 19).

Limita dintre ferită și sorbită este înconjurată cu particule mai grosiere de carbură $M_{23}C_6$. În interiorul lentilelor de ferită se separă particule de formă rectangulară foarte grosiere de carbură V_4C_3. Existența carburii de vanadiu V_4C_3 a fost găsită și altfel, pe altă cale.

Carbura de vanadiu are o rețea de tipul NaCl și poate dizolva cantități mari de Fe, W și Cr. Particulele de carbură de vanadiu se concentrează în interiorul granulelor de ferită δ, așa că în apropierea limitei există o zonă îngustă formată numai din particule izolate.

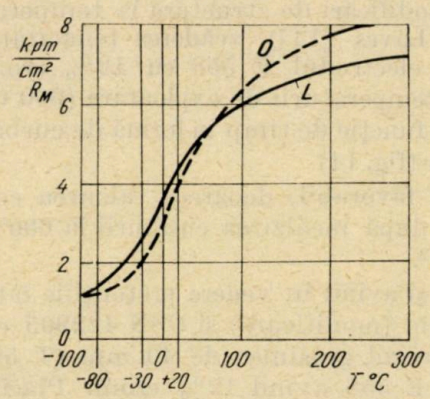


Fig. 13. — Influența vitezei de răcire după revenire asupra rezilienței cusăturii obținute cu electrod E 558 — 12 % Cr:
T — temperatură; *O* — cuptor; *L* — aer.

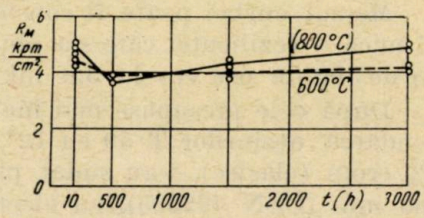


Fig. 14. — Variația rezistenței cusăturii obținuțe cu electrod E 558 — 12 % Cr (*t* — timp de încălzire).

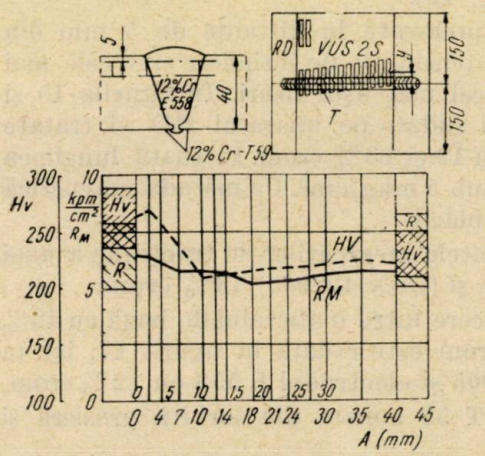


Fig. 15. — Rezultatele probelor de sudabilitate VUS 2S realizate pe plăci din oțel T 59 cu 12 % Cr (compoziția chimică vezi tabela 1). Plăcile au fost sudate în aparatul RD cu electrozi E 558 — 12 % Cr.
T — trecere; *RM* — reziliență; *A* — distanța de la zona de trecere.

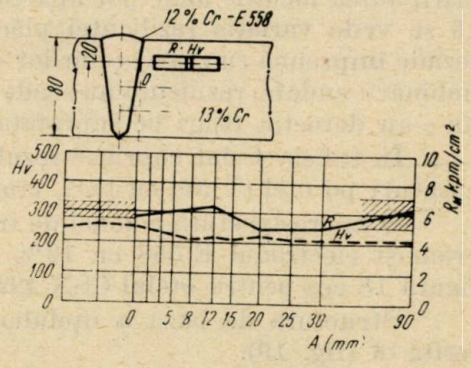


Fig. 16. — Rezultatele probelor de sudabilitate VUS 2S realizate pe plăci din oțel CSN 422905 — 13 % Cr (compoziția chimică vezi tabela 1). Plăcile au fost sudate în aparatul RD, folosind electrozi E 558 — 12 % Cr (*A* — distanța de la zona de trecere).

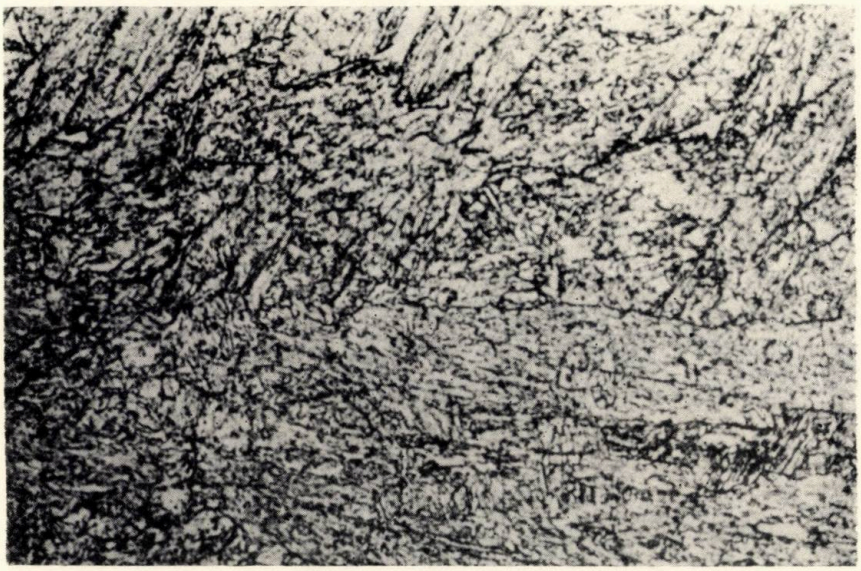


Fig. 17. — Microfotografia zonei de trecere între materialul de bază T 59 — 12 % Cr (compoziția chimică vezi tabela 1) și cusătura obținută cu electrodul E 558 — 12 % Cr după revenire. Atac : acid picric ; 500 : 1.

Fig. 18. — Microfotografia zonei de trecere între materiale de bază CSN 422905 — 13 % Cr (compoziția chimică vezi tabela 1) și cusătura obținută cu electrodul E 558 — 12 % Cr după îmbunătățire. Atac : acid picric, 500 : 1.

Fig. 19. — Structura de bază a oțelului T 59. 15 000 : 1.

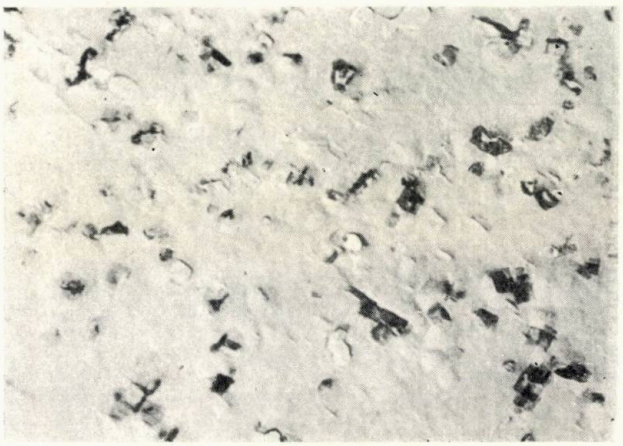


Fig. 20. — Particule caracteristice ale granulei de ferită δ 15 000 : 1.

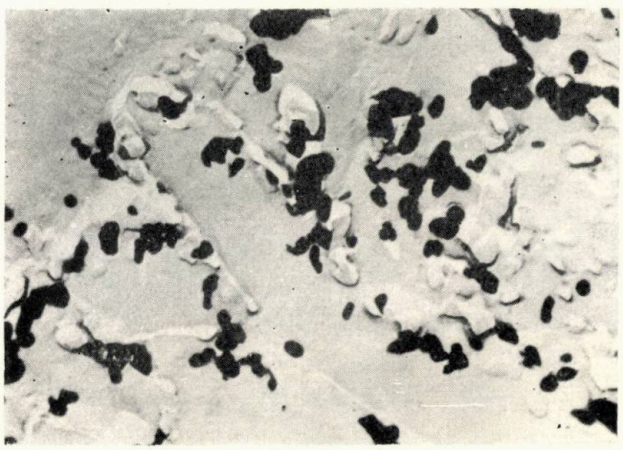


Fig. 21. — Microfotografia metalului de sudat (electrozi E 558). 1 : 15 000

Tabela 4

Caracteristicile mecanice ale îmbinării sudate ale oțelurilor cu 12% Cr (modificat) și 13% Cr (clasic) tip T 59 și CSN 422905 cu 12% Cr și electrozi E 558 — 12% Cr

	Limita de curgere (kgf/mm²)	Rezistența la rupere (kgf/mm²)	Alungirea (%)	Contracția (%)	Reziliența (mkgf/cm²)
Îmbinarea sudată a elementului T 59 — 12% Cr revenit la 730°C (8 ore) aer	54,2	75,3	15,4	34,2	min 4,0
Îmbinarea sudată a oțelului CSN 422905 cu 13% Cr revenit la 730°C (8 ore) aer	52,1	69,0	20,7	55,6	6 la 10
Oțel T 59 cu 12% Cr	min 50	70—90	min 10	min 30	min 3
Oțel CSN 422905 cu 13% Cr	51,2	68,2	24,0	60,2	6—10

Particule tipice și foarte regulate se văd în figura 20, care reprezintă interiorul granulei de ferită δ.

La oțelul CSN 422905 cu 13% crom și fără vanadiu nu apar carburi rectangulare de tipul NaCl.

Metalul depus este aproape complet sorbitic. Sorbita este foarte grosieră, după cum reiese din figura 21.

EXEMPLE DE SUDARE DUPĂ TEHNOLOGIA PROPUSĂ

Un caz de sudare a deschizăturii carcasei turbinei de gaz de 6 MW din oțel turnat T 59 este arătat în figura 22.

Detaliul flanșei se vede în figura 23.

Al doilea caz de sudare a roții turbinei Francis din oțel CSN 422905, având grosimea de 65 mm și înălțimea de 120 mm, este arătat în figura 24.

În figura 25 se vede roata turbinei Francis împreună cu dispozitivul de preîncălzire.

Carcasa turbinei cu gaz împreună cu roata Francis s-a sudat cu electrodul E 558 având 12% crom, conform tehnologiei prescrise. În conformitate cu experiența dobîndită se recomandă o ciocănire ușoară a cusăturii imediat după sudare. Pentru împiedicarea fisurării se recomandă șlefuirea craterelor finale.

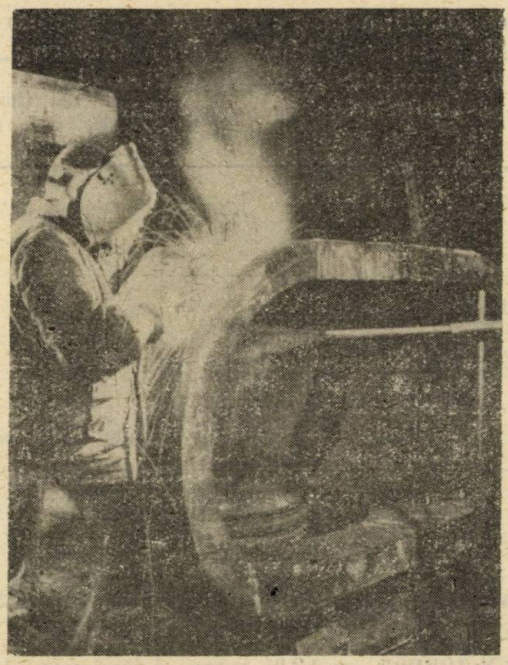


Fig. 22. — Exemplu de sudare a deschizăturii carcasei la o turbină cu gaz de 6 MW din oţel turnat T 59.

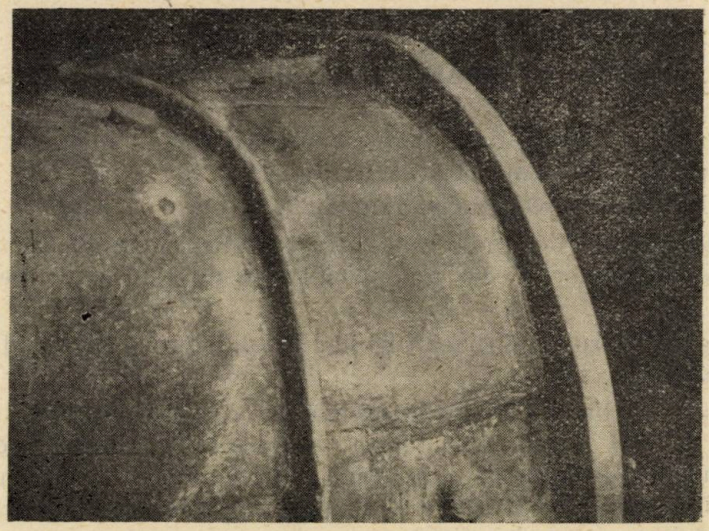


Fig. 23. — Detaliul flanşei.

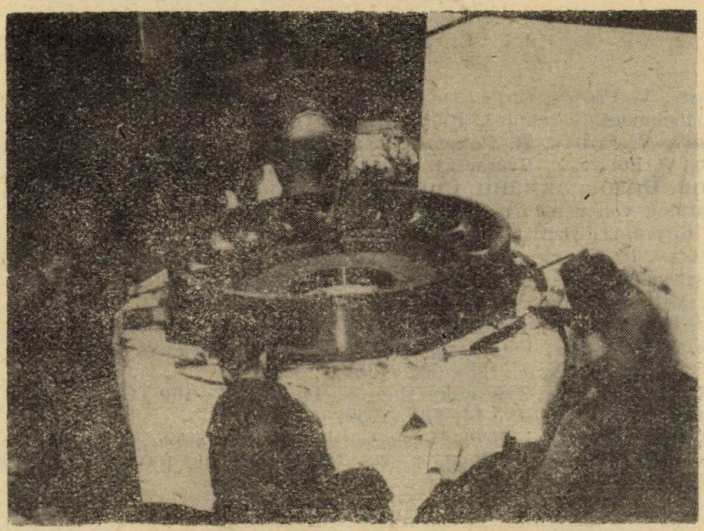


Fig. 24. — Exemplu de sudare a roții de turbină Francis din oțel CSN 422905.

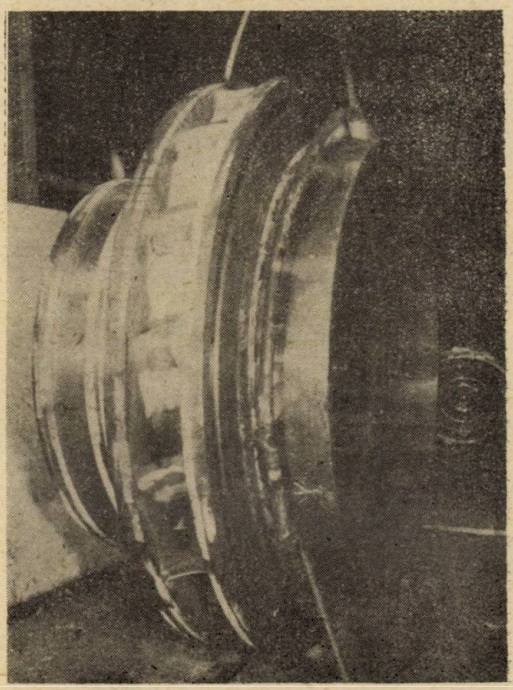


Fig. 25. — Rotorul de turbină după sudare.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Koutsky, V. Pilous, *Oţeluri cu 12% Cr rezistente la cald şi sudarea lor.* Institutul de documentare tehnică, Bucureşti, 1964.
2. J. Koutsky, V. Pilous, R. Pokorny, Zváracský sbornik, **10**, *4*, 353, 371 (1961).
3. J. Cadek, V. Foldyna, Sváracský sbornik, **10**, *4*, 372—390 (1961).
4. Сорсоров, Белов, Земзин, Смирнова, Сварочное производство, *9*, 6—10 (1955).
5. * * * Katalog von der Firma Bögler — Schweisselektrode.
6. C. L. M. Cottrell, British Welding Journal, **1**, *4*, 167—176 (1964).
7. E. Kauhasen, P. Kaesmacher, Schweissen und Schneiden, **2**, *9*, 144—149 (1957).
8. E. Kauhauser, P. Kaesmacher, Sadovski, British Welding Journal **7**, *9*, 693—707.
9. J. Class, Mitteilungen der VGB, *58*, 38—59 (1959).
10. G. Faber, Brown-Bovery Mitteilungen, *8* und *9*, 485—489 (1961).
11. J. Cadek, V. Foldyna, Forschungsbericht der VZKG Ostrava (1962).
12. V. Pilous, Zváranie, **X**, *7*, 198—202 (1961).
13. J. Koutsky, V. Pilous, Zváracský sbornik, **11**, *1*, 154—169 (1962).
14. J. Koutský, Hutnické listy, **14**, 951 (1959).
15. Ж. Коутски, *Металловедение и термическая обработка*, *6* (1960).
16. J. Koutsky, V. Pilous, Elektrode E 558, Cs. Patent, nr. 100, 249 (3.II.1960).

CONTRIBUȚII LA STUDIUL DISTRUGERII PRIN CAVITAȚIE A UNOR OȚELURI OBȚINUTE PRIN ALIERE ÎN ARCUL ELECTRIC

DE

MIRCEA HRELESCU, ALEXANDRU VAS, LEONARD LIPOVAN și FRIEDRICH BÄR

Academia Republicii Socialiste România. Centrul de cercetări tehnice, Timișoara

1. În literatura tehnică se acordă o importanță deosebită studiului distrugerii prin cavitație a mașinilor hidraulice, fapt ilustrat de cele peste 600 de lucrări publicate în acest domeniu.

La conferința despre cavitație ținută în Anglia în 1955 [1], s-a arătat că oamenii de știință sînt încă departe de cunoașterea intimă a fenomenului de distrugere prin cavitație. Au apărut diferite ipoteze care susțin că fenomenul este de natură mecanică, electrochimică sau termoelectrică. Totuși, părerea unanimă a cercetătorilor se polarizează spre faptul că distrugerea prin cavitație este un proces complicat, care include atît factori mecanici, cît și electrochimici, cu predominarea acțiunii mecanice.

Pe baza lucrărilor apărute pînă în prezent, mecanismul distrugerii prin cavitație este prezentat astfel [1], [2]:

Sub acțiunea microșocurilor hidraulice, suprafața metalului începe să se deformeze, să se ecruiseze. Pe suprafața metalului apar linii de alunecare. Coroziunea, care la început are o acțiune redusă, se intensifică și decurge cu viteză mult mai mare. Prezența deformației și a coroziunii conduce la apariția fisurilor, care micșorează rezistența metalului. În continuare se produce obosirea metalului și pe suprafața sa apar fisuri de oboseală. În acest stadiu, părți de metal se izolează unele de altele, iar viteza de distrugere crește considerabil. Distrugerea se dezvoltă repede atît pe suprafață, cît și în adîncime.

Cercetările efectuate pînă în prezent arată că natura și structura metalului au o influență deosebită asupra rezistenței față de distrugerea prin cavitație [2], [3], [4].

În cele ce urmează se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse în legătură cu distrugerea prin cavitație a unor componente structurale [2].

Publicat și în „Rev. roum. sci. techn. — Métallurgie" 1965, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 347—357, București, 1965.

Dintre toate componentele structurale, ferita are cea mai mică rezistenţă faţă de distrugerea prin cavitaţie. Această rezistenţă poate fi îmbunătăţită prin alierea feritei cu elemente ca molibden şi crom.

Distrugerea perlitei începe la limita de separare dintre ferită şi cementită, înaintînd treptat spre partea feritei. S-a constatat că perlita lamelară are o rezistenţă faţă de distrugerea prin cavitaţie mai mare decît perlita globulară, fapt determinat de deosebirile care există între aceste componente la deformarea plastică, perlita lamelară avînd rezistenţă mai mare la deformaţie plastică.

La distrugerea prin cavitaţie a austenitei se observă unele particularităţi. Prin alierea diferită a austenitei se obţin rezistenţe deosebite faţă de deformaţia plastică, precum şi o austenită mai mult sau mai puţin stabilă. În cazul unei austenite nestabile, sub acţiunea deformaţiei plastice se poate produce transformarea austenitei. Acest fapt va determina creşterea rezistenţei faţă de distrugerea prin cavitaţie datorită repartizării uniforme a focarelor de distrugere pe marginea acelor de martensită.

Datorită structurii sale omogene, martensita posedă cea mai mare rezistenţă faţă de distrugerea prin cavitaţie. Această rezistenţă este cu atît mai ridicată, cu cît martensita prezintă un aspect acicular mai fin.

În construcţia de maşini hidraulice, protejarea părţilor supuse distrugerii prin cavitaţie constituie obiectul unor studii ample întreprinse pe plan mondial.

În cazul paletelor turbinelor hidraulice, greutăţile legate de turnarea din oţeluri înalt aliate şi tratamentul termic ulterior al acestora au impus adoptarea unor noi soluţii constructive [3], [5]. Confecţionarea paletelor din oţeluri-carbon sau slab aliate placate cu table din oţel inoxidabil, aplicate prin electronituire, nu a condus la rezultatele scontate, deoarece tabla de placare nu poate fi aşternută perfect pe profilul paletei. S-au observat jocuri de 1,5—4 mm între tablă şi paletă, fapt care conduce la micşorarea rezistenţei faţă de distrugerea prin cavitaţie. În literatura sovietică se arată că „încărcarea prin sudare automată cu electrod sub formă de bandă, pe palete turnate, reprezintă o metodă promiţătoare . . .” [3]. În acest sens au fost executate palete dintr-un oţel slab aliat de tipul 20г Сл, pe care au fost încărcate prin sudare straturi de grosimea de 4—5 mm din oţel de tipul 2X13, 1X18 H9T etc. Studiile întreprinse de Institutul de sudură din Kiev au demonstrat posibilitatea confecţionării paletelor încărcate prin sudare cu electrod sub formă de bandă din oţel aliat şi flux topit. Asemenea palete au fost montate la turbinele hidrocentralelor de la Volgograd şi Bratsk [3], [5], [6].

Calculele tehnice-economice comparative elaborate pentru paletele unei turbine de la hidrocentrala Volgograd au arătat următoarele [5] date trecute în tabela 1.

Din tabela 1 se vede că paleta încărcată prin sudare are un preţ de cost cu 33% mai redus decît în cazul paletei turnate din oţel 2X13 şi şi cu 13% mai redus în cazul palatei placate.

De asemenea, Windernitz [4], pe lîngă că atrage atenţia asupra dificultăţilor legate de turnarea paletelor din oţel inoxidabil şi complexitatea tratamentului termic ulterior, menţionează că evaluări făcute în

Tabela 1

Calculul tehnic-economic pentru paletă turnată, placată și încărcată prin sudare

Denumirea	Unit.	Cant.	Costul paletei în ruble		
			din oțel 2X13	din oțel 20 ГСЛ placat cu 1 X 18H9T	din oțel 20 ГСЛ încărcat cu 1X18H9T
Paleta	buc.	1	159 000	96 625	96 625
Tablă pt. placare 1X18H9T	t	0,4	—	2 914	—
Electrozi цл—11	„	0,24	—	2 800	1 400
Bandă din 1X18H9T	„	0,5	—	—	4 500
Flux AH-26	„	0,6	—	—	600
Total			159 000	102 339	103 125
Prelucrarea paletei (lucrări de strungărie, șlefuire, lăcătușerie, sudare etc.)			6 670	25 461	8 000
Total			165 670	127 800	111 125

S.U.A. încă în 1938 arată costul ridicat al paletelor turnate și scăderea acestui cost la aproximativ jumătate în cazul aplicării prin sudare a unor table din oțel CrNi 18/8 pe palete turnate din oțeluri slab aliate.

2. Numeroasele rezultate din literatură asupra rezistenței față de distrugerea prin cavitație a oțelurilor se referă în cea mai mare parte la oțeluri în stare turnată [2], [4], [7], [8], [9] și mai puțin la oțeluri încărcate prin sudare [5], [6], [10].

În general, aceste rezultate sînt greu comparabile, datorită metodelor și condițiilor diferite de încercare. Totuși, prin sintetizarea acestor rezultate, se observă că următoarele calități de oțeluri dau rezultate satisfăcătoare :

a. Oțeluri aliate cu mangan — Г 13—40 Г 14—80 Г 14
b. Oțeluri aliate cu crom — 1X13 — 2X13 — 3X13 — 4X 13
c. Oțeluri aliate cu crom și mangan — 30 Г 10 X 4 — 30 Г 10 X 10
d. Oțeluri aliate cu crom și nichel — 1 X 18H9T

În ceea ce privește distrugerea prin cavitație a acestor oțeluri, cercetările întreprinse de Bogacev, Homusko, Minț și alții [2], [7], [10] au arătat că oțelurile cu crom și mangan au rezistență mai mare decît oțelurile cu crom, crom și nichel, nichel și mangan. Se explică acest fapt prin aceea că oțelurile cu crom și magnan au o tendință spre ecruisare mai mare decît celelalte.

În lucrarea de față se urmărește determinarea rezistenței față de distrugerea prin cavitație a unor oțeluri cu crom, mangan și crom-man-

gan încărcate prin sudare şi compararea lor cu rezistenţa faţă de distrugerea prin cavitaţie a oţelului folosit în prezent la noi în ţară pentru turnarea paletelor unor turbine hidraulice (0,14 %C — 14,4 % Cr — 0,77 % Mn — 0,64 % Si).

În cadrul acestor studii, obţinerea unor metale depuse, înalt aliate, cu diferite compoziţii chimice, a constituit o problemă importantă. Existenţa unui sortiment restrîns de bandă din oţel înalt aliat nu a permis realizarea încărcărilor prin sudare sub strat de flux topit. Pentru rezolvarea problemei s-a recurs la principiul oţelului moale în arcul electric, care permite obţinerea unor metale depuse cu compoziţii chimice variate şi totodată se realizează economii importante prin folosirea benzilor din oţel moale.

3. Experienţa dobîndită la alierea oţelului moale în arcul electric la sudarea cu sîrmă şi flux ceramic [11] a permis extinderea studiilor şi pentru cazul încărcării prin sudare cu electrod sub formă de bandă.

Studii preliminare [12] au arătat că, în cazul folosirii unui electrod sub formă de bandă, coeficientul de trecere a elementelor de aliere din fluxul ceramic în metalul depus este mai mic decît la sudarea cu sîrmă. Acest fenomen se explică prin următoarele [13]:

a. La sudarea cu electrod-bandă, temperatura medie a băii de sudură este mai scăzută decît la sudarea cu sîrmă, deoarece la aceeaşi putere dezvoltată în arcul electric baia de sudură este mai lată în cazul benzii şi deci o parte mai mare a căldurii este absorbită de către piesele de sudat.

b. La sudarea cu bandă, contactul dintre flux şi picăturile de metal topit este mai puţin intim decît în cazul sudării cu sîrmă.

c. Spaţiul arcului fiind mai mare la sudarea cu bandă, probabilitatea întrării aerului în spaţiul arcului este mai mare.

Alierea în arcul electric la sudarea cu electrod-bandă a fost studiată prin elaborarea unor fluxuri ceramice, conţinînd, pe lîngă partea zgurifiantă, elemente de aliere sub formă de feroaliaje. Ca parte zgurifiantă s-au introdus în flux feldspat oxid aluminiu, carbonat de calciu şi fluorură de calciu. Prin dozarea potrivită a elementelor de aliere în flux s-au obţinut metale depuse cu 7—16 % Mn, 5—15 % Cr şi metal cu 5—10 % Mn 5—10 % Cr la aliere simultană [14].

Depunerea acestor metale s-a executat pe plăci din oţel moale de 12 mm grosime, cu bandă din oţel de 30 × 0,3 mm cu maximum 0,2 % C. Ca sursă de curent s-a folosit un grup de sudură GES—500, cu caracteristica exterioară rigidizată, care asigură o bună autoreglare a lungimii arcului şi o deplasare rapidă a acestuia pe lăţimea benzii. Regimul de sudare s-a menţinut între următoarele valori: tensiunea arcului $U_a = 30 - 32$ V, intensitatea curentului de sudare $I_s = 420 - 450$ A, viteza de sudare $V_s = 9 - 10$ m/oră. S-a folosit polaritatea inversă.

În această situaţie s-au obţinut straturi uniforme, avînd lăţimea de 30—32 mm şi supraînălţimea de 5—6 mm. S-au obţinut coeficienţi de topire $\alpha_t = 20 - 22$ g/Ah şi coeficienţi de depunere $\alpha_d = 24 - 28$ g/Ah. Raportul dintre consumul de flux şi consumul de bandă a variat între 1,0 şi 1,3, în funcţie de cantitatea de element de aliere din flux.

4. Pentru determinarea rezistenței față de distrugerea prin cavitație, în literatură [2], [9], [15] se indică trei metode :

a. Metoda jetului de apă, la care proba de încercat întretaie periodic un jet de apă care are o viteză de circa 28 m/s.

b. Metoda difuzorului, la care proba se plasează în zona de cavitație a unui difuzor prin care circulă apa cu o viteză mare.

c. Metoda vibratorului cu magnetostricțiune, la care proba de încercat se înșurubează la capătul unui tub din nichel pus în vibrație prin magnetostricțiune. Proba este cufundată într-un lichid, astfel că straturile de lichid aflate în contact cu fața inferioară a epruvetei sînt supuse alternativ la presiune și depresiune, ceea ce dă naștere unui fenomen de cavitație suficient de puternic.

Pentru determinarea rezistenței față de distrugerea prin cavitație a oțelurilor luate în considerare (tabela 2) s-a adoptat metoda vibratorului cu magnetostricțiune ca fiind mai expeditivă și avînd o aplicație mai largă pe plan mondial. Studiile făcute de Glikman [16] au arătat că între rezultatele obținute la încercările prin cele trei metode amintite există o corelație care este numai calitativă, fără a fi și cantitativă.

Vibratorul cu magnetostricțiune a fost construit, în cadrul Centrului de cercetări tehnice din Timișoara al Academiei Republicii Socialiste România, de către secțiile de mașini hidraulice și sudură.

Schema de principiu a acestei instalații este arătată în figura 1.

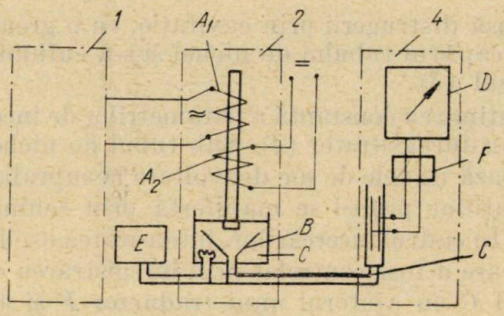


Fig. 1. — Schema de principiu a instalației folosite pentru determinarea rezistenței la cavitație.

Generatorul de înaltă frecvență (*1*), cu o putere de 0,5 kW, permite schimbarea frecvenței curentului produs între 6 000 și 10 000 Hz. În cazul instalației folosite a fost posibilă acordarea frecvenței proprii a vibratorului (*2*) cu aceea a generatorului prin schimbarea parametrilor circuitului oscilant.

În cazul instalației folosite, frecvența vibratorului a fost de 7 100 — 7 300 Hz, la o lungime a tubului de 305 mm. Pentru eliminarea frecvenței duble datorită efectului magnetostrictiv, s-a suprapus peste cîmpul alternativ, dat de bobina A_1, un cîmp magnetic produs de bobina A_2 alimentată în curent continuu.

Tabela 2

Metale depuse prin sudare cu electrod sub formă de bandă şi fluxuri ceramice aliate corespunzător, supuse distrugerii prin cavitaţie.

Nr. prob.	Tipul oţelului	Conţinutul în principalele elemente de aliere %					Obs.
		C	Cr	Mn	Si	Ti	
II	Oţel crom-mangan	0,4	9,05	10	—	—	
III	„	0,6	6,71	6,07	—	—	
V	oţel-crom	0,08	7,02	—	—	—	
VI	„	0,09	10,77	—	—	—	
VII	„	0,09	9,35	—	—	—	
VIII	oţel-mangan	1,23	—	12,27	—	—	
IX	„	0,85	—	7,49	—	—	
P	oţel-crom paletă turnată	0,14	14,38	0,77	0,64	—	încălzit la 1050°C şi răcit cu apă pulverizată

Proba supusă distrugerii prin cavitaţie, cu o greutate de 6,1 $\pm$ 0,1 g s-a înşurubat la capătul tubului de nichel şi s-a cufundat 4—5 mm în apă distilată din vasul (*3*).

Pentru menţinerea constantă a parametrilor de încercare, s-a conceput sistemul traductor-înregistrator (*4*). Sub tubul de nichel s-a adaptat pîlnia *B*, care captează undele de şoc dezvoltate la suprafaţa probei. Variaţia intensităţii oscilaţiilor probei se manifestă prin schimbarea nivelului de apă din tubul *C*. În cadrul încercărilor, intensitatea oscilaţiilor s-a menţinut constantă, fapt care a fost controlat prin înregistrarea continuă a nivelului de apă din tubul *C* cu ajutorul unui traductor *F* şi a compensografului electronic *D*. De asemenea, printr-un sistem de răcire s-a menţinut constantă temperatura apei din vasul *3*, fapt controlat prin înregistrările făcute cu logometrul *E*.

Vederea de ansamblu a instalaţiei experimentale este arătată în figura 2.

Pentru a pune în evidenţă „norul de cavitaţie" care apare la capătul probei, s-a introdus în vasul (*3*) glicerină, în care caz „norul" s-a conturat precis, după cum se poate observa din figura 3.

Pentru aprecierea rezistenţei faţă de distrugerea prin cavitaţie a oţelurilor, se adoptă criteriul pierderii în greutate a probelor supuse distrugerii în funcţie de timp. În general, în literatură se ia în considerare pierderea în greutate după 3 ore de încercare [2], [4], [9], [16].

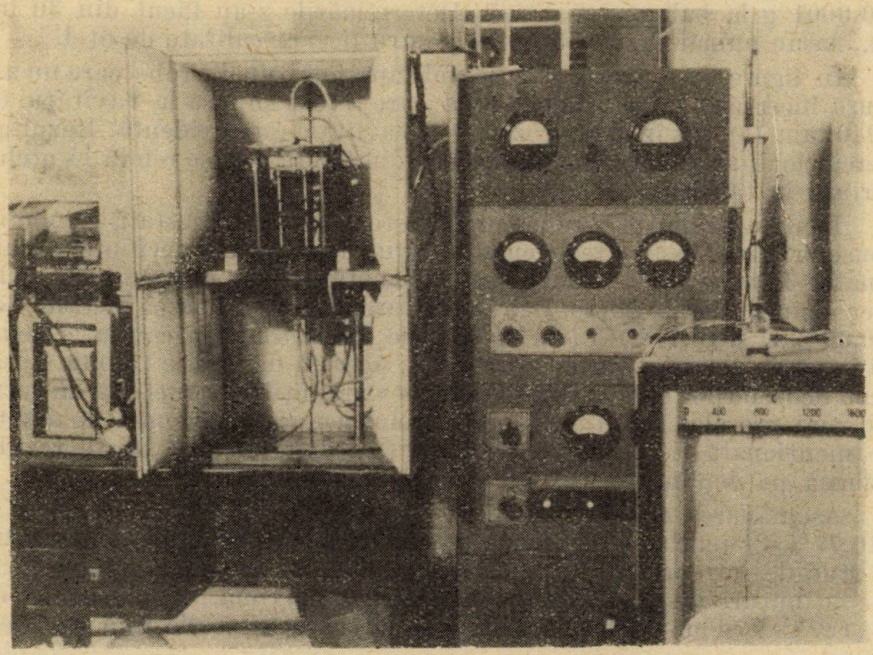


Fig. 2. — Vederea de ansamblu a instalației experimentale.

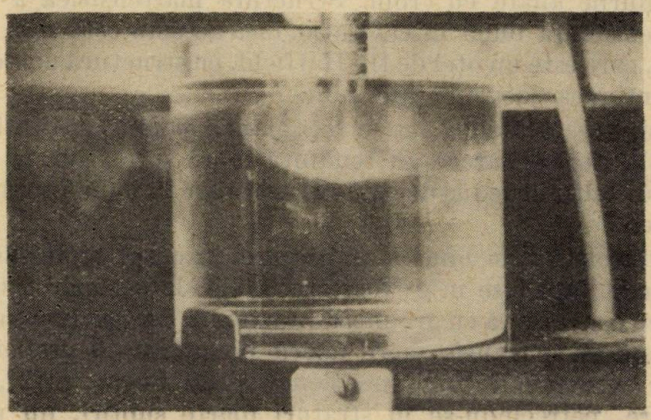


Fig. 3. — Norul de cavitație.

Probele au fost supuse unei pregătiri speciale şi cîntărite cu precizie de 0,0001 g la balanţa analitică. Determinările s-au făcut din 30 în 30 min., la un număr de cîte 5 probe pentru fiecare calitate de oţel.

În figura 4 se prezintă aspectul suprafeţei unei probe care nu a fost supusă încercării (*a*) şi a unei probe care a fost supusă la cavitaţie timp de 240 min (*b*), caz în care „rozeta" de cavitaţie este evidentă. Rezultatele încercărilor s-au concretizat în curbele din figura 5 şi se referă la oţelurile cuprinse în tabela 2.

Dintr-o primă privire asupra acestor curbe se constată că metalele depuse prin sudare au o rezistenţă la cavitaţie mai bună decît oţelul paletei turnate. Este evident că această îmbunătăţire s-a obţinut prin schimbarea elementelor de aliere. Dar este de asemenea evident că metalul depus cu 0,09% C şi 10,77% Cr (curba VI) are o rezistenţă la cavitaţie sensibil mai bună decît oţelul turnat (curba P). Această deosebire trebuie pusă pe seama deosebirilor care există în mărimea grăunţilor, structura de turnare fiind mai grosolană. Influenţa grăuntelui asupra rezistenţei la cavitaţie este menţionată şi de alţi cercetători [2], [4], [15], şi aceste rezultate confirmă pe deplin.

Asemănarea care există între oţelurile cu 9,35% Cr (curba VI) şi ci 10,77% Cr (curba VII) era de aşteptat, deoarece, după cum rezultă şi din studiile întreprinse de Bogoslovski [17] asupra unor oţeluri turnate cu conţinuturi de 5 — 12% Cr, rezistenţa maximă se obţine la circa 10% Cr. Cele două oţeluri amintite se situează simetric faţă de această valoare.

Încercarea oţelurilor cu 0,85% C, 7,49% Mn (curba IX) şi cu 1,23% C, 12,27% Mn (curba VIII) arată o comportare mai bună a acestora faţă de oţelurile aliate cu crom. Structura martensitică a oţelului VII asigură o rezistenţă bună la cavitaţie, însă aceasta este mai mică decît a oţelului IX, care este un oţel de tip Hatfield, cu structură austenitică, ecruisabil sub acţiunea şocurilor hidraulice.

Totuşi, aceste oţeluri nu se recomandă pentru aplicaţie industrială în cazul paletelor, deoarece au tendinţă mare spre fisurare la depunerea pe oţeluri cu conţinut redus de carbon, fapt care impune precauţii deosebite la încărcarea lor.

Rezultatele foarte bune s-au obţinut în cazul oţelurilor cu crom şi mangan. Acest fapt iese în evidenţă mai ales la oţeluri cu 6,07% Mn şi 6,71% Cr, cu o structură cu grăunţi de austenită care prin acţiunea şocurilor hidraulice suferă o transformare fazică pe suprafaţa probei, cu apariţia martensitei tetragonale, fapt menţionat şi de Bogacev [2], [7]. Această transformare, petrecîndu-se în straturi foarte subţiri, nu poate fi pusă în evidenţă decît cu ajutorul microscopului electronic.

5. Pentru elucidarea problemelor legate de comportarea diferită a unor oţeluri faţă de distrugerea prin cavitaţie, s-a considerat utilă întreprinderea unui studiu metalografic asupra perioadei de incubaţie a distru-

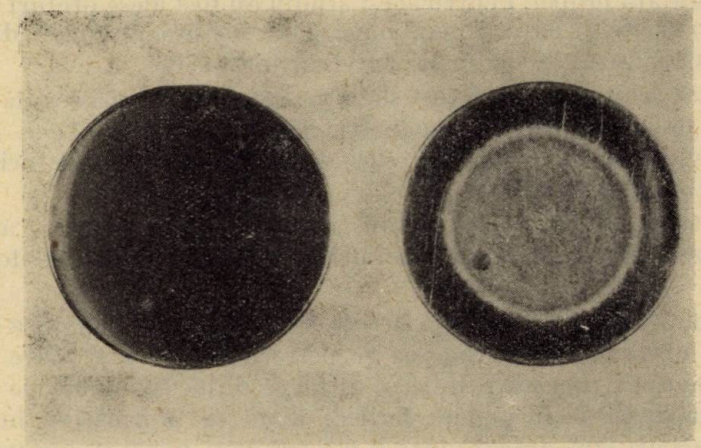


Fig. 4. — Aspectul suprafeței unei probe neatacate (*a*) și a unei probe atacate de cavitație (*b*).

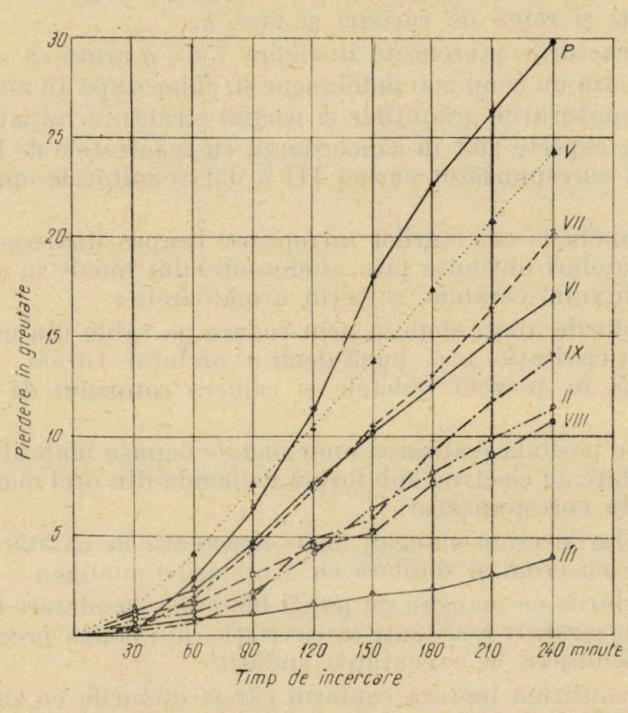


Fig. 5. — Curbele rezistenței la cavitație a oțelurilor încercate.

gerii pe suprafaţa probei. Pentru acest studiu au fost alese oţeluri din paleta turnată (P) şi oţelul cu cea mai bună comportare faţă de distrugerea prin cavitaţie, rezultat pe baza încercărilor (III).

În acest scop probele au fost şlefuite şi atacate cu apă regală şi supuse distrugerii pe vibratorul cu magnetostricţiune timp de 1, 2, 3, 4, 5 şi 10 min. Evidenţierea componentelor structurale s-a făcut prin atacuri microstructurale diferenţiate.

Structura oţelului de paletă tratat conform celor arătate la punctul 4 prezintă o structură bainitică cu formaţii insulare de fază σ şi carburi.

În figura 6 $a-g$ se prezintă diversele stadii de distrugere a structurii iniţiale. Se observă că distrugerea se petrece în cea mai mare parte pe seama feritei din structura bainitică, astfel că după 10 minute de încercare nu se semnalează decît puncte feritice disperse. Formaţiile insulare de fază σ şi carburi sînt atacate într-o măsură mai mică şi numai într-un stadiu mai avansat se observă distrugerea importantă a acestor formaţii (fig. 6 g). Materialul depus, obţinut prin alierea oţelului moale în arcul electric cu crom şi mangan, prezintă o structură cu grăunţi de austenită bine conturaţi şi reţea de carburi şi fază σ.

Microstructurile prezentate în figura 7 $a-g$ arată că structura iniţială se păstrează un timp mai îndelungat şi, chiar după 10 min. de acţiune a cavitaţiei, contururile grăunţilor şi parţial structura iniţială sînt observabile. Aceste aspecte sînt în concordanţă cu rezultatele de la punctul 4, în care oţelul corespunzător curbei III a dat rezultatele optime.

6. În concluzia cercetărilor întreprinse asupra distrugerii prin cavitaţie a unor oţeluri obţinute prin alierea oţelului moale în arcul electric cu ajutorul fluxului ceramic, se reţin următoarele :

6.1. Oţelurile aliate depuse prin sudare pe table din oţel moale au o rezistenţă la cavitaţie mai bună decît a oţelului turnat, din care se confecţionează în prezent paletele şi camera rotorului de la turbinele hidraulice.

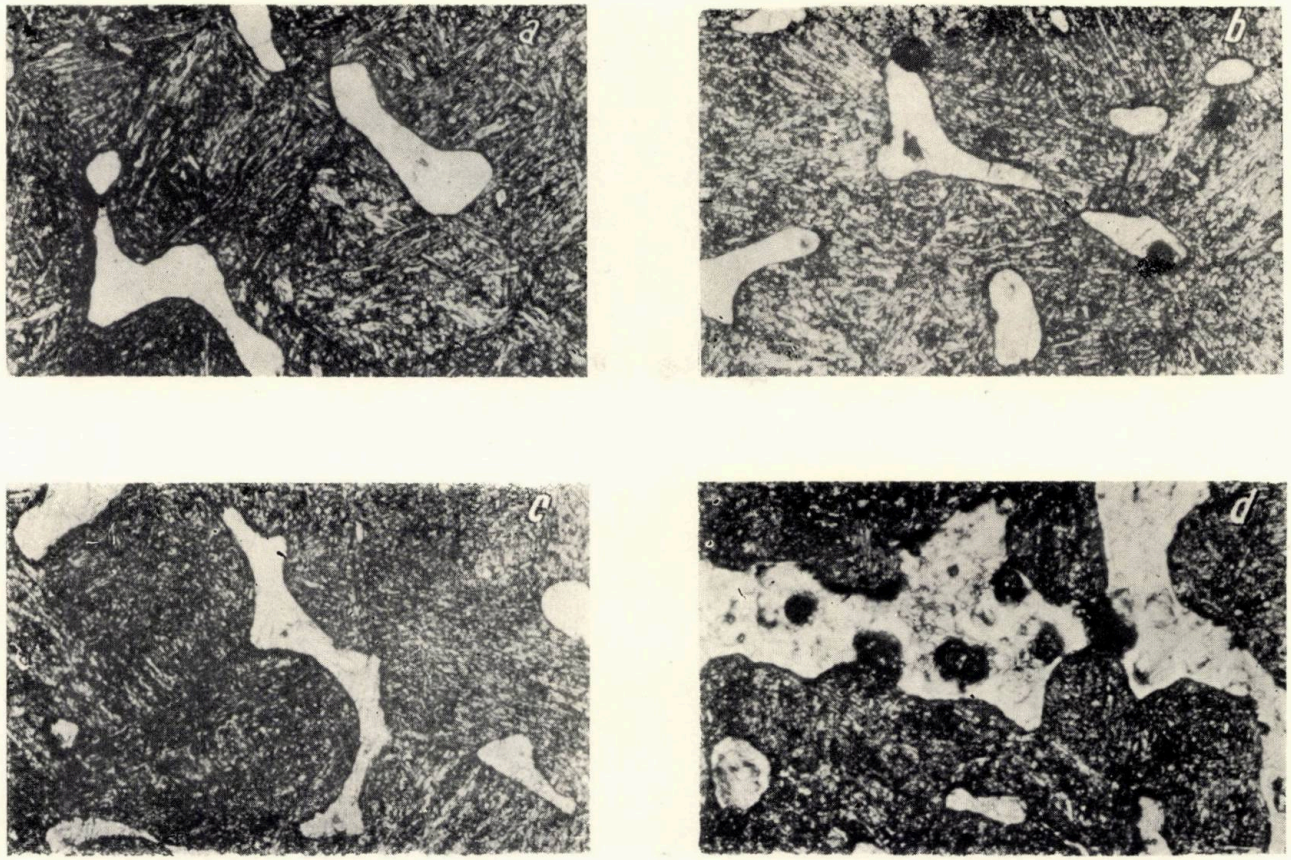
6.2. Este posibilă realizarea unor metale depuse înalt aliate la încărcarea prin sudare cu electrod sub formă de bandă din oţel moale şi fluxuri ceramice aliate corespunzător.

6.3. Oţelurile crom-mangan au o rezistenţă la cavitaţie mai bună decît oţelurile cu crom şi similară cu a oţelurilor mangan.

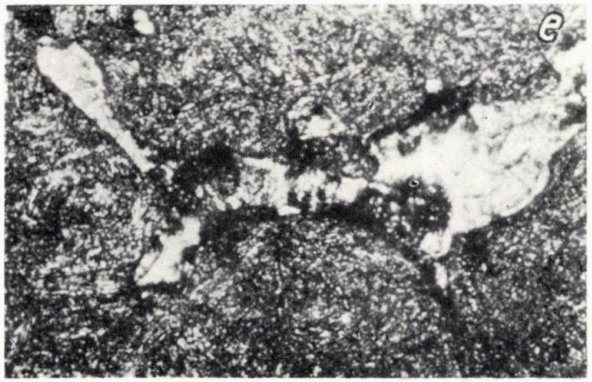
6.4. Oţelurile cu mangan nu pot fi luate în considerare la încărcarea prin sudare cu straturi rezistente la cavitaţie, din cauza precauţiilor deosebite care se impun la executarea sudării.

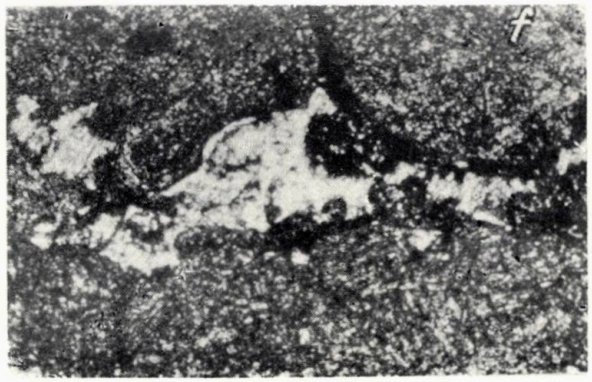
6.5. Se confirmă ipoteza conform căreia oţelurile cu structură austenitică nestabilă au rezistenţa la cavitaţie cea mai corespunzătoare.

6.6. Este necesar să se studieze influenţa depunerii unor straturi alăturate din oţel-mangan asupra rezistenţei la cavitaţie a acestuia.



F.g. 6. — Microstructura oţelului din paletă turnată. Atac apă regală (X 200) :
a — structura iniţială ; *b* — structura după 1 min de acţiune a cavitaţiei ; *c* — structura după 2 min de acţiune a cavitaţiei ; *d* — structura după 3 min de acţiune a cavitaţiei ;





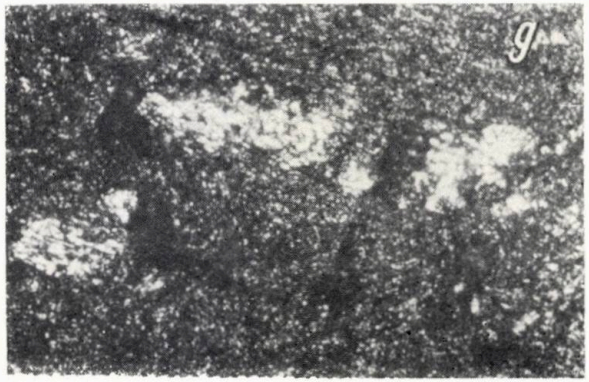


Fig. 6

— structura după 4 min de acţiune a cavitaţiei ; *f* — structura după 5 min de acţiune a cavitaţiei ; *g* — structura după 10 min de acţiune a cavitaţiei.

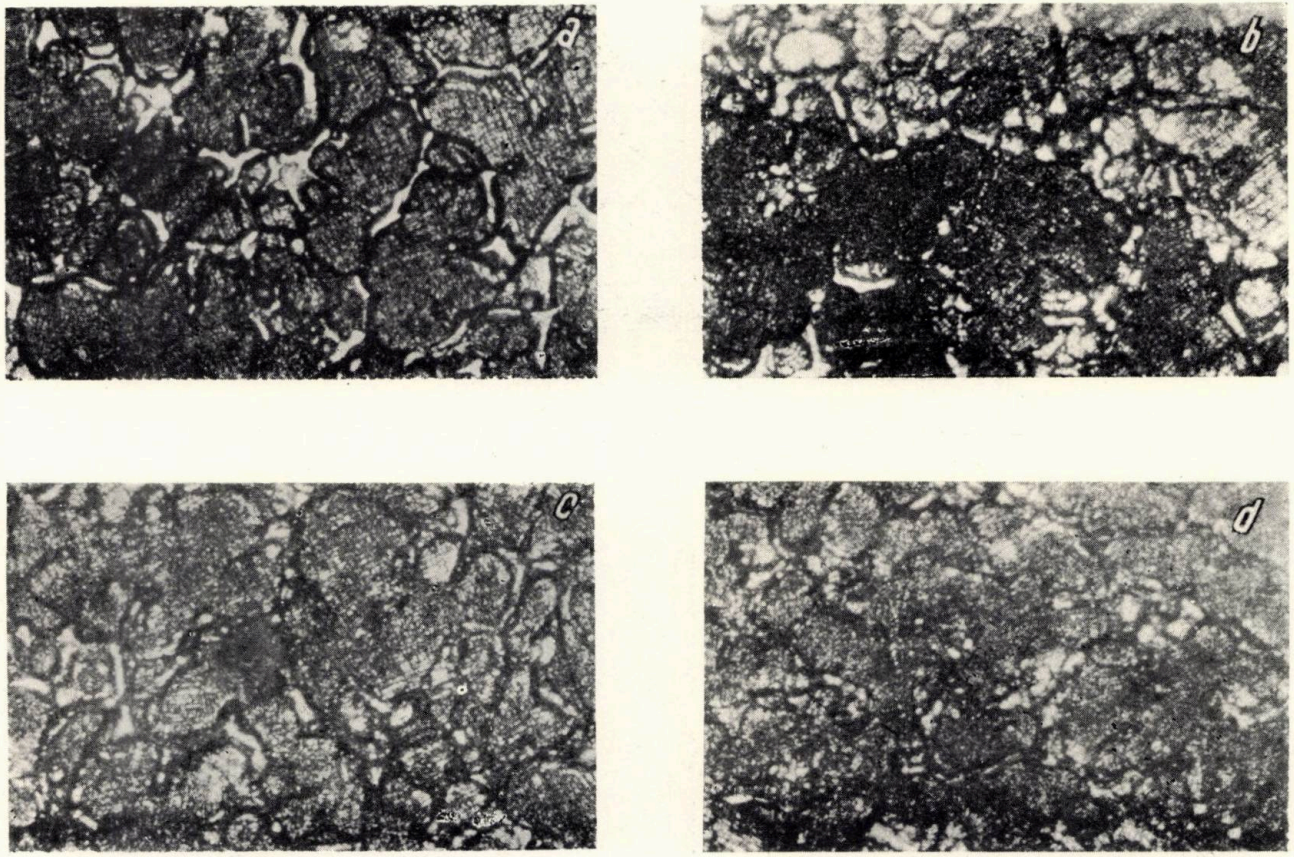


Fig. 7. — Microstructura oțelului crom-mangan depus prin sudare. Atac apă regală (X 200) :
a — structura inițială ; *b* — structura după 1 min de acțiune a cavitației ; *c* — structura după 2 min de acțiune a cavitației ; *d* — structura după 3 min de acțiune a cavitației ;

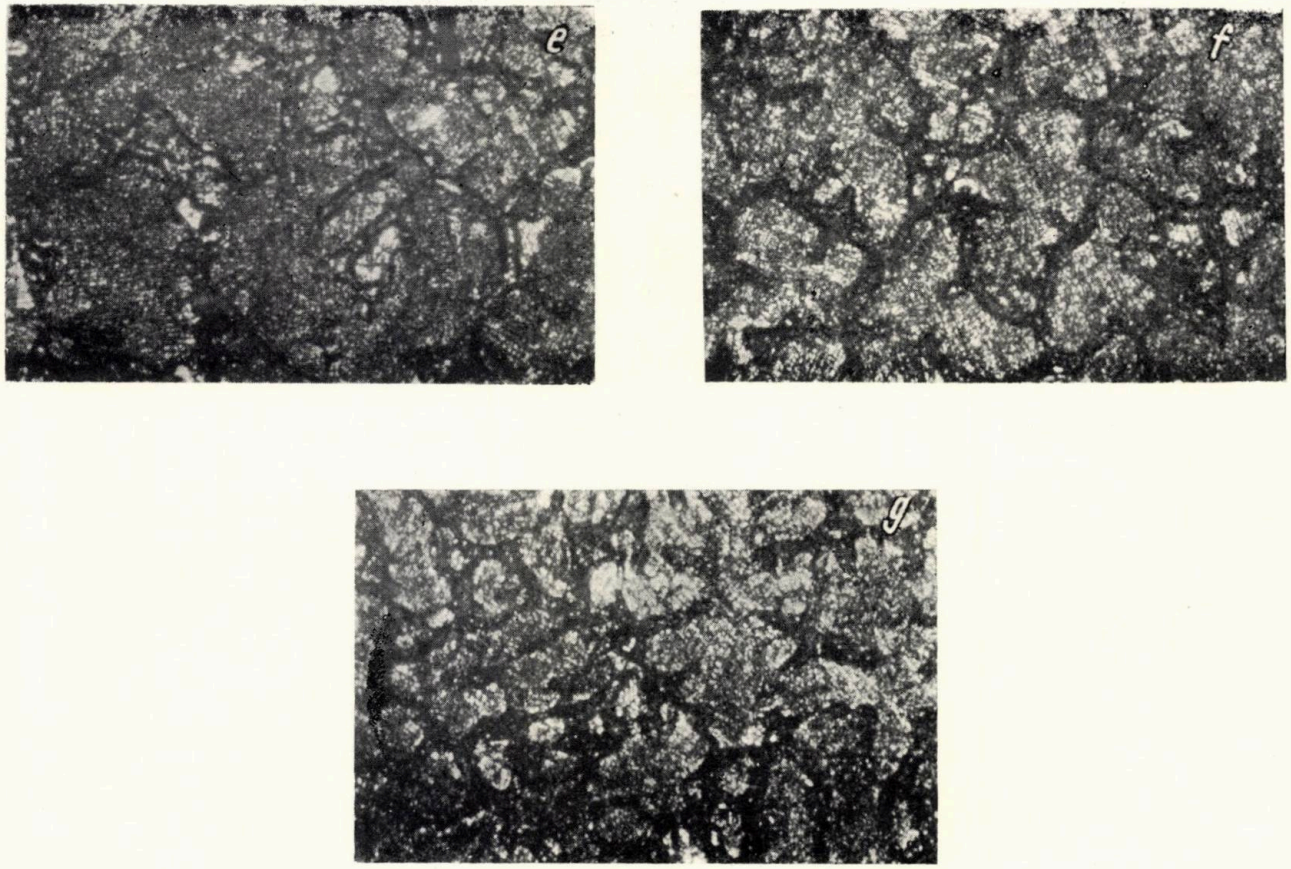


Fig. 7

e — structura după 4 min de acțiune a cavitației; *f* — structura după 5 min de acțiune a cavitației; *g* — structura după 10 min. de acțiune a cavitației.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Cavitation in Hydrodynamics Proceedings of a Symposion held at the National Physical Laboratory on september*, 14—17, 1955.
2. И. Н. Богачев, Р. И. Минц, *Кавитационное разрушение железоуглеродистых сплавов*, Москва, Машгиз, 1959.
3. Б. А. Работнов, *Вопросы кавитационной стойкости поворотнолопастных гидротурбин*, Госэнергоиздат, 1961.
4. F. A. L. Windernitz, *Choice of Material for Turbomachine component Cavitation Attack*. Water Power, dec. 1957, 463—468.
5. Ф. А. Хомусско, Б. А. Работнов, *Автоматическая наплавка лопастей поворотнолопастных гидротурбин электродной лентой под флюсом*. Автоматическая сварка *1* (1960).
6. Ф. А. Хомусско, Б. А. Работнов, *Автоматическая наплавка лопастей радиально осевых гидротурбин электродной лентой под флюсом*. Автоматическая сварка *12* (1960).
7. И. Н. Богачев и др,. *Изменение структуры и фазового состава некоторых аустенитных сталей на начальных стадиях кавитационного разрушения*. Физика металлов и металловедения. Академия наук СССР, **11**, выпуск *1* (1961).
8. H. H. Pilz, *Über Werkstofzerstörung durch Kavitation*. Dissertation. Technische Hochschule, Darmstadt, 1963.
9. Н. А. Дроздов, *Сравнительные исследования кавитационной эрозии металлов на магнитострикционном вибраторе*. Труды ВИГМ, выпуск XVII. Технология гидромашиностроения, Машгиз (1954).
10. Ф. А. Хомусько, Р. И. Минч, *Разработка метода кавитационностойкой* наплавки. Автоматическая сварка, *7* (1962).
11. T. Sălăgean, M. Hrelescu. P. Stoianovici, *Alierea oțelului moale cu crom și cu mangan în arcul electric*. St. cerc. și. tehn. **IX**, *1—2*, (1962).
12. T. Sălăgean, P. Stoianovici, M. Hrelescu, *Sudarea automată cu electrod bandă*. St. cerc. și. tehn. *3—4* (1962).
13. T. Sălăgean, M. Hrelescu, D. Popovici. *Metallurgische Besonderheiten beim elektrischen Schmelzschweissen*. IV. Internationales Kolloquium, Magdeburg, 1964.
14. M. Hrelescu, D. Popovici, F. Bär, *Alloying of mild steel with chrome and manganese at automatic build up welding with band-electrode*. Document IIS/IIW, Praga, 1964.
15. З. Я. Карелин, *Кавитационные явления в центробежных и осевых насосах*. Машгиз. Москва, 1963.
16. Л. А. Гликман, *Сравнительные испытания материалов на магнитострикционном вибраторе и ударно-эрозионной установке*. Заводская лаборатория *6* (1954).
17. Ю. В. Богословский, *Кавитационные испытания с помощью магнитострикционного генератора*. Заводская лаборатория, *5*, (1954).

RECENZII

LUIGI USONI, *Teoria della flottazione* (Teoria flotației). Iandi-Sapi Editori in Roma, Roma, 1963, 260 p.

Față de importanța pe care o prezintă flotația în cadrul complexului de metode de prepararea substanțelor minerale, apariția lucrării lui L. Usoni *Teoria flotației* este de un interes deosebit, mai ales pentru specialiștii care se ocupă cu problemele teoretice ale flotației.

În lucrare, împărțită în cinci capitole, se face o expunere sintetică mai întîi asupra principalelor fenomene fizico-chimice din flotație, apoi asupra mecanismului flotației.

În primul capitol, care se referă la principiile fundamentale ale flotației, după ce se expun unele generalități asupra flotației, se analizează natura forțelor care acționează în timpul procesului de flotație, fazele sistemului de flotație și condițiile de echilibru ale interfazelor.

Capitolul al doilea se referă la interfazele din sistemul flotației, analizîndu-se fenomenele fizice, chimice, electrice care intervin la interfazele lichid-gaz și solid-fluid; de asemenea sînt abordate unele probleme legate de sistemele coloidale, accentuîndu-se asupra mecanismului dispersiei și al floculării.

În capitolul al treilea, care are cea mai mare întindere din lucrare, se tratează mecanismul modificării proprietăților de suprafață ale mineralelor. După o prealabilă clasificare se face o prezentare a reactivilor colectori folosiți în flotație și se analizează procesul fixării reactivilor la suprafața mineralelor (teoria chimică, teoria adsorbției). Sînt expuși apoi principalii reactivi activanți, depresanți și regulatori, schematizîndu-se mecanismul lor de acționare în procesul flotației.

Spumele și reactivii spumanți în flotație fac obiectul celui de al patrulea capitol. Sînt arătate diferitele tipuri de spume și proprietățile lor principale, rolul reactivilor spumanți, influența spumanților asupra mecanismului de colectare, tipuri de reactivi spumanți și însușirile lor practice. O atenție însemnată este acordată procesului de formare a agregatelor bule-particule minerale, analizîndu-se posibilitățile de formare a acestor agregate prin ciocnire și prin apariția la suprafața particulelor minerale a bulelor de aer degajate din tulbureală.

Ultimul capitol al lucrării (al cincilea) care se ocupă cu cinetica flotației, este de un deosebit interes. Arătînd că studiul cineticii flotației urmărește stabilirea principalilor indici tehnici ai flotației în funcție de timp și de parametrii care influențează procesul flotației (cantitatea și mărimea particulelor minerale prezente în tulbureală, gradul de aerație etc.), autorul subliniază importanța practică și teoretică a cunoașterii ecuațiilor cinetice ale flotației.

După ce sînt definite principalele mărimi cinetice care intervin în acest studiu (viteza specifică de flotație, flotabilitatea relativă, indicele de selectivitate, coeficientul de mineralizare), sînt prezentate în continuare ecuațiile diferențiale ale procesului de flotație, mai întîi ecuațiile generale, apoi cele corespunzătoare flotației continue și flotației semicontinue.

St. cerc. metalurg, tom. 10. nr. 2, p. 359–363, București, 1965.

Prezintă de asemenea interes problemele tratate în cadrul aceluiași capitol, privind viteza de flotație ca indice de flotabilitate și curbele de separare în flotație.

Lucrarea se încheie cu un apendice, intitulat : *Date istorice asupra flotației*, în care autorul face un scurt istoric al flotației și schematizează evoluția mașinilor de flotație de la „conul de flotație" al lui De Bavay pînă la mașinile de tipul celor utilizate în prezent.

Lucrarea, avînd la bază un bogat material documentar — în mare parte de dată recentă —, prezintă la un nivel științific ridicat, în mod concis și cu o claritate remarcabilă, unele dintre aspectele principale ale teoriei flotației, ceea ce o face deosebit de utilă specialiștilor care se ocupă cu problemele flotației.

C. Pandelescu

R. BAKISH, S. S. WHITE, *Handbook of electron beam welding* (Sudarea cu fascicul de electroni). John Wiley and Sons Inc., New York, Londra, Sydney, 1964, 270 p.

Cartea este dedicată acceptării pe scară mai largă a fasciculului de electroni în tehnologia sudării.

Subiectele tratate au fost selectate cu intenția de a ajuta inginerii sudori, metalurgi și mecanici, adică toți cei care folosesc fasciculul de electroni în sudură. Deoarece informațiile necesare asupra fasciculelor și generării lor sînt accesibile pentru oricine, autorii au găsit de bine să dea multe referințe și indicații acelora care doresc să pătrundă mai adînc în acest domeniu. Manualul se ocupă în special de realizarea în condițiile actuale ale sudurilor cu fascicul de electroni și cu posibilitățile tehnologiei de îmbinare în viitor.

Manualul este împărțit în nouă capitole, și anume :

1. Cronologia procedeului de sudare cu fascicul de electroni.
2. Principii fundamentale ale sudării cu fascicul de electroni.
3. Echipament pentru sudare cu fascicul de electroni.
4. Metalurgia fizică și mecanică a sudării cu fascicul de electroni.
5. Calibrarea, fixarea, pregătirea materialului pentru sudare și observații.
6. Costurile sudării cu fascicul de electroni.
7. Aplicațiile fasciculului de electroni.
8. Standarde pentru sudurile executate cu fascicul de electroni.
9. Perspectivele de viitor ale îmbinărilor cu fascicul de electroni.

Din volumul întreg, capitolele 2,3 și 4 reprezintă circa 75%.

Primele două capitole se ocupă de istoricul, de principiile fundamentale și de proiectarea instalațiilor de sudat cu fascicul de electroni. Din literatură reiese cu un anumit grad de certitudine că lucrarea lui Manfred von Ardenne în domeniul electronicii și microscopiei ionice este printre primele realizări de instrumente de lucru cu fascicul de electroni. Deja în 1938 von Ardenne a pus problema găuririi cu fascicul de electroni. În continuare se descriu progresele înregistrate în acest domeniu.

Principiile fundamentale ale mișcării electronilor în cîmpuri electrostatice și magnetice sînt numeroase, dar de mai puțin interes pentru inginerul sudor. De aceea acest manual se limitează la părțile componente ale instalațiilor, instalații și tipuri de instalații folosite și încercate

pentru a da informaţii practice, poate superficiale, despre proiectarea instalaţiilor actuale. O instalaţie electronică (tun electronic), prin definiţie, generează, accelerează şi focalizează pe o lungime limitată un fascicul de electroni. Ea constă din două tipuri de componenţi, şi anume acelea care generează electronii (catodul de emisie) şi acelea care convertesc aceşti electroni într-un fascicul funcţional (anodul). În continuare se tratează problema emisiei, materialele folosite pentru catod, consideraţii generale asupra instalaţiei, ecuaţii şi diagrame, toate pentru cunoaşterea instalaţiilor celor mai uzuale.

În manual sînt redate firmele producătoare din Anglia, Franţa, R.D.G., R.F.G., Japonia, Lichtenstein, S.U.A. şi U.R.S.S., schema generală de funcţionare a unei maşini de sudat cu fascicul de electroni, fotografiile unui mare număr de maşini de sudat împreună cu descrierea părţilor componente, funcţionarea şi performanţele lor.

Aceste maşini şi echipamente pentru sudare cu fascicul de electroni sînt de două feluri, şi anume :

— cele care utilizează potenţiale de accelerare de ordinul 70 000 — 150 000 V (înaltă tensiune),

— cele care utilizează potenţiale de accelerare de ordinul 15 000 — 30 000 V (joasă tensiune).

Ca atare, şi procedeul de sudare cu fascicul de electroni poate fi cu înaltă sau cu joasă tensiune. Cele cu înaltă tensiune lucrează cu puteri de 3—10 kW, pe cînd celelalte cu puteri peste 30 kW şi o densitate de putere variind de la 200 000 la 1 000 000 W/cm^2.

Avantajele procedeului de sudare cu fascicul de electroni sînt următoarele :

a) sudare în vid,

b) sudare cu impuls mic de căldură,

c) sudare cu variaţii mari ale geometriei topiturii.

Cu acest procedeu se sudează beriliul, aliaje de titan, oţeluri înalte aliate, aliaj Zircaloy-2. niobiu, molibden, wolfram, aluminiu.

Deoarece tratamentul termic ulterior al îmbinărilor sudate cu fascicul de electron este foarte important, se dau indicaţii ample pentru metale şi aliajele amintite mai sus.

Procedeul de sudare cu fascicul de electroni se aplică în industria nucleară, aeronautică, electronică, de manufactură măruntă şi în cazul necesităţii îmbinărilor speciale.

Printre problemele de viitor se numără sudarea în spaţii exterioare, lipirea cu fascicul de electroni, sudarea materialelor ceramice, sudarea micropieselor, sudarea în afară de cameră, sudarea materialelor cu secţiune foarte mare.

Manualul cuprinde peste 150 de fotografii, tabele, grafice şi formule.

David Popovici

I. MICA, *Analize metalurgice. Cercetarea chimică a metalelor, aliajelor şi minereurilor cu importanţă tehnică.*

Cartea prof. dr. I. Mica *Analize metalurgice*, cu subtitlul *Cercetarea chimică a metalelor, aliajelor şi minereurilor cu importanţă tehnică*, cuprinde metode de analiză clasică şi fizico-chimice, care se caracterizează în general printr-un înalt grad de precizie, ca şi metode de analiză rapidă, cu o precizie suficientă cerinţelor industriei metalurgice.

Prima parte a cărții (cap. 1 — 8) cuprinde metodele de analiză pentru oțeluri și fonte precum și pentru aliaje neferoase, cum sînt aliaje de Al, Mg, Cu, Pb, Sn, Zn.

Capitolul 1 cuprinde metode de analiză pentru fonte și oțeluri și sînt descrise metode pentru determinarea C, Si, Mn, P, S, Cu, Cr, Ni, Ca, W, Mo, V, Ti, Al, Pb, As, Sb, Sn, Mg, B, N, și H.

Pentru fiecare element în parte sînt descrise 1 — 7 metode de analiză. Sînt descrise metode gravimetrice, volumetrice, complexometrice, potențiometrice, polarografice, colorimetrice etc. De asemenea sînt descrise și metode pentru determinarea Si, Mo, Mn din feroaliajele respective.

În capitolele 2 — 8 sînt tratate metodele de analiză a aliajelor de Al, Mg, Cu, Pb, Zn, Ag, dezvoltîndu-se în special capitolele 2—4, privitoare la analiza aliajelor de Al, Mg, Cu. Metodele descrise în aceste capitole cuprind un mare număr de determinări fotometrice pentru elementele Si, Cu, Mg, Ti, Zn, Mn, Ni, Cr, V.

Partea a doua a cărții se referă la analizarea principalelor materii prime pentru industria metalurgică, cum sînt : minereuri de Fe și Mn, bauxită, magnezită și dolomită, minereu de Cu, Pb și Zn.

În capitolul 9 se tratează analiza minereurilor de Fe și Mn, descriindu-se metode pentru determinarea Fe, Mn, P, S, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, CaO, BaO, SrO, Cu. De asemenea în acest capitol sînt menționate cîteva metode pentru determinarea concomitentă a mai multor elemente de aceeași cîntărire. De exemplu, din aceeași cîntărire se poate determina : Fe, Mn, P, SiO_2, Al_2O_3, Pb, fapt ce aduce cu sine scurtarea timpului în executarea analizelor de serie, lucru absolut necesar în laboratoarele siderurgice, unde se execută analize de serie în număr mare.

În capitolul 10 sînt expuse metode pentru determinarea H_2O, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, Mn_2O_3, V_2O, MgO, P_2O_3, S din bauxită.

În capitolul 11 se descrie metoda pentru determinarea SiO_2, Fe, Al, Mn, CaO, MgO, din magnezită și dolomită.

Capitolul 12 cuprinde metode de analiză pentru determinarea Cu, Pb, Zn, Sb, As, Sn, Bi, Cd, Ag, S, Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_3O_4, CaO și MgO din minereurile de Cu, Pb și Zn.

La sfîrșitul cărții se găsesc două anexe, cuprinzînd prepararea soluțiilor analitice, a indicatorilor și a reactivilor mai uzuali.

În fiecare capitol și la fiecare element, înainte de a trece la prezentarea metodelor de analiză, autorul face o scurtă descriere a principiului diferitelor metode, indicînd totodată și metoda de identificare a elementului respectiv.

Observațiile trecute la sfîrșitul fiecărei rețete în parte sînt de un real folos pentru evitarea erorilor pe analiză.

Figurile cuprinse în text la diferitele capitole pentru diferitele metode de lucru ușurează în mare măsură înțelegerea metodei și aplicarea justă a ei. Departe de a da o formă descriptivă diferitelor metode de lucru, autorul expune pe larg considerațiile teoretice legate de fiecare metodă în parte, arătînd în același timp gradul de precizie, sursele de erori, precum și avantajele și dezavantajele metodelor unele față de altele.

Prezentînd astfel problemele, cartea reprezintă un material documentar foarte valoros, expus la un nivel superior. Trebuie menționat faptul că, alături de metodele de analiză clasice, lucrarea cuprinde un mare număr de metode fizico-fotometrice, complexometrice, potențiometrice, polarografice etc. Aceste metode rapide de analiză, care se caracterizează printr-o precizie suficientă cerințelor industriei, au o importanță deosebită, ele ușurînd mult lucrul și permițînd efectuarea unui control interfazic eficient, fiind mult mai rapide, economice și practice.

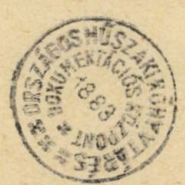
Cartea prezintă marele avantaj de a cuprinde toate metodele, atît cele clasice, cît și cele moderne, utilizate la analiza metalelor, aliajelor și a minereurilor feroase și neferoase din industria metalurgică.

În literatura română de specialitate nu dispunem de un tratat ca acela al dr. I. Mica. Prin faptul că această lucrare concentrează toate metodele de analiză, indicîndu-ne și aparatura adecvată, acestea pot fi aplicate cu ușurință în orice laborator industrial.

Bibliografia cuprinsă la sfîrșitul cărții permite celor interesați o aprofundare amănunțită a diferitelor metode de analiză prezentate.

Cartea se adresează chimiștilor analiști din laboratoarele de uzină, studenților și tehnicienilor din industria metalurgică.

A. Ieremia



S. TĂTARU

ADSORBȚIA AUROCIANURII DIN SOLUȚII INDUSTRIALE DE CĂTRE ANIONIȚI

Se prezintă rezultatele asupra adsorbției metalelor prețioase de către rășinile schimbătoare de anioni, din soluții de cianură alcalină obținute în urma lesierii unui minereu aurifer. Se prezintă rezultatele obținute pentru diferiți schimbători de ioni precum și studiul adsorbției în condiții statice și dinamice pe anionitul AV—17, puternic alcalin, pe bază de polistirol și divinilbenzol, încărcat inițial în forma Cl^-.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 197—201, București, 1965.

AL. BRANISKI

REFRACTARITATEA ȘI SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Autorul definește refractaritatea, arată diferența dintre refractaritatea produselor ceramice și aceea a metalelor și descrie relațiile dintre refractaritate și proprietățile fizice, compoziția chimică și felul legăturilor chimice.

El dovedește că refractaritatea materialelor este o proprietate periodică a elementelor chimice constituente și stabilește principiul și șapte criterii ale refractarității.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2. p. 213—226, București, 1965.

MIHAI BADEA

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE PREPARARE A NISIPURILOR CUARȚOASE PRIN METODA ABRAZIUNII

Lucrarea tratează îmbunătățirea calității nisipurilor cuarțoase (reducerea conținutului de Fe_2O_3) prin metoda abraziunii atunci cînd oxizii de fier se prezintă sub formă de peliculă care îmbracă parțial sau total granulele de cuarț.

Astfel se analizează teoretic și experimental influența în procesul de abraziune a factorilor fizici intensitatea de agitare, densitatea și timpul de agitare a tulburelii, și mai cu seamă influența factorilor fizico-chimici, prin introducerea în tulbureală a unor substanțe tensoactive, care, mărind energia de hidratare a granulelor de cuarț, facilitează îndepărtarea peliculei de Fe_2O_3.

Se stabilesc relații, pe de o parte, între factorii fizici și pe de altă parte, între factorii fizico-chimici pe baza valorii potențialelor electrocinetice determinate la suprafața granulelor de cuarț și variației acestora în funcție de concentrația, valența și raza ionică a cationilor diferiților electroliți anorganici.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 203—211, București, 1965.

EUGEN PINCOVSCHI

DETERMINAREA EVOLUȚIEI FAZELOR SOLIDE ÎN PROCESUL OXIDĂRII SULFURILOR METALELOR GRELE

În prezenta lucrare se studiază evoluția fazelor solide în procesul oxidării sulfurilor metalelor grele. În acest scop se folosește o metodă care permite înregistrarea concomitentă și continuă a variației în timp a greutății fazei solide (TG) și a volumului fazei gazoase (TV). Datele astfel obținute permit reprezentarea diagramelor fazice, cu ajutorul cărora se poate aprecia compoziția fazică în diferitele momente ale desfășurării procesului considerat.

Cunoașterea condițiilor în care apar și a modului în care evoluează diferitele faze solide în timpul procesului de oxidare a sulfurilor contribuie la lămurirea mecanismului procesului și la stabilirea condițiilor practice de lucru.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 227—246, București, 1965.

VICTOR OLTEANU

CONSIDERAȚII ASUPRA OXIDABILITĂȚII ZGURILOR DIN CUPTOARELE MARTIN BAZICE

Pe baza activității oxidului feros, se examinează oxidabilitatea zgurilor din cuptoarele Martin bazice. Viteza de decarburare a băii de oțel este influențată în mod pregnant de activitatea oxidului feros din zgură.

Încercările făcute au confirmat posibilitatea obținerii cu ajutorul zgurilor a unor viteze de decarburare mai mari ca 0,60 % C/oră.

Examinînd componenții mineralogici ai zgurilor solidificate, la microscopul metalografic și reprezentîndu-le într-un sistem cuasiternar $SiO_2 + AL_2O_3 + P_2O_5 - CaO + MgO - FeO_2 + MnO$ se pune în evidență natura și modul lor de formare. Se fac considerații asupra limitei de solubilitate a oxizilor de calciu și de magneziu în zgură și a importanței scăzute a acesteia în cazul utilizării combustibililor cu putere calorică ridicată.

În vederea obținerii unei viteze de decarburare mari în faza inițială și mai reduse în faza finală a afinării, precum și pentru a micșora pericolul unei reoxidări a oțelului de către zgură în oala de turnare, se preconizează suprasaturarea acesteia în perioada finală a elaborării.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p., 247—255, București, 1965.

NICOLAE SASSU

INFLUENȚA NUMĂRULUI DE TRECERI LA LAMINARE ASUPRA REZISTENȚEI, PLASTICITĂȚII, MICROSTRUCTURII ȘI STRUCTURII CRISTALINE FINE ALE OȚELURILOR SILICIOASE SUPUSE TRATAMENTULUI TERMOMECANIC LA TEMPERATURI SUPERIOARE (TTMTS)

În prezenta lucrare s-a determinat influența numărului de treceri la laminare asupra rezistenței, plasticității, microstructurii și structurii cristaline fine ale oțelurilor silicioase supuse TTMTS.

S-a stabilit că prin creșterea numărului de treceri la laminare, la aceeași valoare a gradului de deformare ca și în cazul unei deformări realizate dintr-o singură trecere, caracteristicile de rezistență cresc în mod considerabil prin menținerea unei plasticități satisfăcătoare.

Studiul structurii cristaline fine a arătat că prin creșterea numărului de treceri la laminare, în cazul aplicării TTMTS, valoarea domeniului coerent de dispersiune și microtensiunile se micșorează, iar densitatea defectelor rețelei cristaline crește.

Cercetările au stabilit „reversibilitatea" TTMTS care deschide mari perspective aplicării în producție a acestei noi metode de tratament.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 257—268, București, 1965.

S. D. PONOMAREV

PROBLEME ACTUALE DE CALCUL AL ARCURILOR ELICOIDALE DE ÎNTINDERE-COMPRESIUNE

Lucrarea prezintă principalele probleme care au fost rezolvate în U.R.S.S. — în bună parte de autor — în legătură cu calculul arcurilor elicoidale.

În primul rînd se face dovada experimentală că secțiunile transversale ale spirelor arcurilor elicoidale — contrar afirmațiilor din numeroase manuale — nu suferă o răsucire relativă. Calculul se poate face corect și relativ simplu considerînd arcul ca o bară curbă în spațiu a cărei axă rămîne elicoidată modificîndu-se doar unghiul de pantă. Se arată că valorile exacte ale tensiunilor din secțiunea transversală a unei spire ale arcului de întindere-compresiune au fost stabilite de N. A. Cernișev cu metodele teoriei elasticității.

Se arată apoi că în scopul reducerii greutății proprii a arcurilor de dimensiuni mari spirele pot fi luate de secțiune inelară, calculul lor făcîndu-se pe baza formulelor răsucirii tuburiior cu pereți subțiri.

De asemenea este prezentată rezolvarea problemei calculului arcurilor din bandă de oțel, la care înălțimea secțiunii spirei este mult mai mare decît grosimea. Soluția exactă a problemei a fost dată de V. I. Biderman aplicînd teoria învelișurilor cilindrice.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 269—285, București, 1965.

M. RAȚIU, V. LAMBERT

CONSIDERAȚII ASUPRA REPRODUCERII SCĂRII DE DURITATE BRINELL

În cadrul acțiunii actuale internaționale de reglementare a reproducerii scării de duritate Brinell s-a realizat la Secția de forțe și durități din Timișoara a Institutului de metrologie un aparat etalon cu încărcări directe de o construcție originală cu un ciclu de încercare complet automatizat. O dată cu descrierea construcției noului aparat se prezintă și rezultatele măsurătorilor de duritate Brinell efectuate pe un lot de 115 plăcuțe etalonate de Oficiul de metrologie și controlul mărfurilor din Republica Democrată Germană, înregistrîndu-se diferențe sistematice între 2 și 7 HB. Analiza acestor diferențe evidențiază lipsurile actualei reglementări internaționale în fixarea univocă a condițiilor de încercare și de măsurare a urmelor de duritate.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 287—300, București, 1965.

E. IOVIȚIU

O CONTRIBUȚIE LA STUDIUL INFLUENȚEI CUPRULUI ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE OȚELULUI OLC 35

Se examinează 15 șarje de oțel marca OLC 35, cu conținuturi între 0,1 și 1,2 % cupru. Se remarcă influența favorabilă a conținutului de cupru asupra rezistențelor la curgere, la rupere, la oboseală, la încovoiere rotativă, a rezilienței în direcțiile longitudinală și transversală și asupra rezistenței relative la uzură.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 301—313, București, 1965.

L. ČABELKA, C. MILLION

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA CAUZELOR FISURĂRII ÎNCETINITE ÎN ZONA DE TRANSFORMARE A ÎMBINĂRILOR SUDATE ALE OȚELURILOR DE ÎNALTĂ REZISTENȚĂ

În lucrare se prezintă rezultatele unor cercetări asupra fenomenului formării fisurilor încetinite în cusături sudate pe oțel carbon cu 0,45 % C, făcîndu-se o clasificare a acestor fisuri după locul apariției și orientarea lor. Se scoate în evidență rolul hidrogenului în apariția diferitelor tipuri de fisuri încetinite.

În concluzia referatului autorii menționează că, datorită particularităților fiecărui tip de asemenea fisură, nu se poate prescrie o metodă universală pentru înlăturarea formării lor (tratament termic, folosirea anumitor tipuri de electrozi).

Sarcina primordială a cercetării în domeniul sudabilității oțelurilor de înaltă rezistență este elaborarea de oțeluri speciale, la care procesul de fisurare încetinită are loc în mai mică măsură.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 323—331, București, 1965.

A. CONSTANTINESCU, N. LAȘCU-SIMION

CERCETĂRI PRIVIND FRAGILITATEA DE FLUAJ A DOUĂ OȚELURI TERMOSTABILE ALIATE CU CROM

În articol se examinează posibilitatea de a spori capacitatea de rezistență la fluaj a oțelurilor printr-un tratament de îmbunătățire adecvat atunci cînd acestea nu prezintă pericolul fragilizării la fluaj. Studiul s-a efectuat pe două oțeluri Cr—Mo : unul din clasa ferito-perlitică (0,15 % C, 1 % Cr și 0,5 % Mo) și altul din clasa martensito-feritică (0,20 % C, 12 % Cr și 0,75 Mo). Primul dintre aceste oțeluri a fost austenitizat la 975°C/2 h, răcit în aer și revenit 3 h la 650°C, iar al doilea oțel călit prin încălzire la 1150°C/2 h și revenit timp de 5 h la 670°C. În această stare s-a studiat rezistența de rupere la fluaj acestor două oțeluri, comparativ pe epruvete netede și crestate, punîndu-se în evidență că cele două oțeluri nu au tendință de fragilizare la fluaj. Cercetările efectuate au mai scos în evidență faptul că, în cazul oțelului cu 12 % Cr, tratamentul adoptat conduce la un spor de rezistență la fluaj de circa 40 % față de același oțel revenit la 700°C. Studiul este completat și de analiza optică și electronică a modificărilor structurale ce s-au produs în timpul fluajului în oțelul cu 1 % Cr și 0,5 % Mo.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 313—321, București, 1965.

JAROSLAV KOUTSKY, VÁCLAV PILOUS

SUDABILITATEA METALURGICĂ A OȚELURILOR CU 12% Cr (MODIFICATE) ȘI A CELOR CU 13% Cr (CLASICE) ÎN STARE TURNATĂ

Conform procedeului descris care s-a studiat și care se aplică la uzinele Lenin din Plzen se poate deduce că oțelurile cu 13 % crom (clasice) și cele cu 12 % crom (modificate) se pot suda în condiții bune după un tratament termic, respectiv în stare îmbunătățită. Se recomandă folosirea electrozilor cu o compoziție chimică asemănătoare materialului de bază, adică E 558 cu 12 % crom. Electrodul universal E 558 este destinat pentru îmbinările sudate ale oțelurilor cu crom, rezistente la coroziune și temperatură înaltă, eventual pentru încărcări dure dacă metalul de sudat a fost supus unui tratament termic de revenire la temperatură mai joasă.

În uzinele Lenin din Plzen acest procedeu se aplică la sudarea carcaselor turnate pentru turbine cu gaz de 6 MW și pentru suduri de rezistență la rotorii turbinelor Francis, folosind electrozi E 558.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 333—346, București, 1965.

MIRCEA HRELESCU, ALEXANDRU VAS,
LEONARD LIPOVAN, FRIEDRICH BÄR

CONTRIBUȚII LA STUDIUL DISTRUGERII PRIN CAVITAȚIE A UNOR OȚELURI OBȚINUTE PRIN ALIERE ÎN ARCUL ELECTRIC

Unele încercări au arătat că paleta unei turbine Kaplan turnată din oțel slab aliat și încărcată prin sudare cu electrod sub formă de bandă are un preț de cost cu aproximativ 33 % mai mic decît prețul aceleași palete turnate din oțel inoxidabil. În vederea aplicării pe scară industrială a acestei metode s-a studiat rezistența față de distrugerea prin cavitație a unor metale depuse prin sudare, obținute prin alierea oțelului moale în arcul electric cu ajutorul unor fluxuri ceramice. Luîndu-se ca bază de comparație un oțel în stare turnată se constată că metalele depuse prin sudare au rezistență la cavitație mai bună, mai ales în cazul oțelului crom-mangan.

În concluzia studiului se arată că prin folosirea unui flux ceramic aliat corespunzător se poate obține un metal depus cu proprietăți anticavitaționale bune.

St. cerc. metalurg., tom. 10, nr. 2, p. 347—357, București, 1965.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Revista „Studii şi cercetări de metalurgie" publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde şi rubricile: referate, discuţii, recenzii, informaţii şi altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări ştiinţifice şi tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTOR

1. Structura lucrării:

a) *Introducerea* va situa lucrarea pe fondul cunoştinţelor actuale, va desemna obiectivele şi indica metodele utilizate;

b) *Tratarea* (despărţită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală), va preciza premisele, ipotezele, simplificările adoptate şi va discuta rezultatele, erorile, posibilităţile şi comoditatea aplicării, deducerilor matematice;

c) *Concluziile* vor sintetiza rezultatele obţinute, limita lor de valabilitate şi aplicaţiile posibile;

d) *Bibliografia* după standardele în vigoare;

2. Forma lucrării:

a) Lucrările se predau în 4 exemplare dactilografiate la 2 rînduri (2 000 semne de pagină), inclusiv exemplarul original fără corecturi, intervenţii;

b) Figurile pe calc un exemplar, pe hîrtie ozalid 2 exemplare;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internaţională;

d) Volumul lucrării circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacţie: Timişoara, B-dul Mihai Viteazul 24.

1965 DEC 18

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

A. CĂLUȘARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 1962, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

D. DAMSKER, **Principii și mijloace noi de automatizare a acționărilor electrice**, 1964, 439 p., 24,50 lei

SUZANA GÎDEA, MARIUS PROTOPOPESCU, D. DRIMER, **Metalurgia fizică a semiconductorilor**, 1963, 501 p. + 3 pl., 31 lei.

VASILE MARCU, **Metalizarea prin pulverizare**, 1963, 340 p., 21 lei.

TRAIAN SĂLĂGEAN, **Fenomene fizice și metalurgice la sudarea cu arcul electric a oțelurilor**, 1963, 219 p., 12,10 lei.

AUREL BELEȘ, MIRCEA SOARE, **Paraboloidul eliptic și hiperbolic în construcții**, 1964, 623 p. + 2 pl., 33 lei.

V. PIMSNER, C. A. VASILESCU, G. A. RĂDULESCU, **Energetica turbomotoarelor cu ardere internă**, 1964, 757 p. + 7 pl., 45 lei.

ST. CERC. METALURG. TOM. 10 Nr. 2 P. 193—364 BUCUREȘTI 1965

I. P. „Informația" — c. 2807 | 43 834 | **Lei 18.**